N° d'ordre : 52

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Edouard GRIMAUD

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Condensations de Composés Benzéniques sur des esters gamma-éthylèniques

et

Synthèses en Série Naphtalènique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Mars 1951 devant la Commission d'Examen

M.M. : M. PRETTRE — Président

R. PÂRIS, J. COLONGE — Membres du Jury

N° d'ordre : 52

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Edouard GRIMAUD

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

---:---

Première Thèse

CONDENSATIONS DE COMPOSES BENZENIQUES
SUR DES ESTERS γ-ETHYLENIQUES

ET

SYNTHESES EN SERIE NAPHTALENIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 8 Mars 1951 devant la Commission d'examen :

M.M : M. PRETTRE - Président

R. PARIS)
) Membres du Jury
J. COLONGE)

==========:==========

UNIVERSITE DE LYON -- FACULTE DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs Honoraires

M.M. VESSIOT, DULAC, VANEY, MEUNIER, LOCQUIN, SIRE, FROMAGEOT

Professeurs

M.M. LONGCHAMBON, Minéralogie
DOUIN, Botanique
DEJARDIN, Physique
SOLLAUD, Zoologie
THIBAUD, Physique expérimentale
EYRAUD, Calcul différentiel et intégral
THORAL, Géologie
DOEUVRE, Chimie Organique
PRETTRE, Chimie Industrielle
KUHNER, Botanique
COURTY, Chimie - Physique
CORDIER, Physiologie
MALECOT, Mécanique rationnelle
PARIS, Chimie Minérale
AUMERAS, Chimie
BERNARD, Physique
COLONGE, Chimie
BENARD, Chimie
VIRET, Géologie

Maîtres de Conférences et chargés de cours

M.M. MEUNIER P., Chimie Biologique
GILLES, Botanique
MOUSSA, Physique
CHATELET, Mathématiques
Mme CHAIX, Chimie Biologique
M.M. VAUTIER, Zoologie
JANIN, Physique
BRACONNIER, Mathématiques
NIGON, Zoologie
MENTZER, Chimie Biologique

Chargés de cours complémentaires

M.M. DUFAY, Astronomie & Phys. Sup.
STRIFELING, Météorologie
PELLETIER, Géologie
Mme FIASSON, Zoologie
GARRIGUES, Botanique
MESNARD, Physique
M.M. PENNANEAC'H, Mathématiques
GAUTHIER J., Chimie
MAZENOT, Géologie
GAUTHIER H., Géologie
FIASSON, Zoologie

Secrétaire

M. ROUX

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen

M. DODIN

Assesseur

M. KYRAUD, Calcul différentiel et intégral

Doyen honoraire

M. LAMOCHAMBON

Professeurs honoraires

M.M. VESSIOT — M.M. VANEY — M.M. SIRE
DUBAC — MEUNIER — MICHAUROT
LOCQUIN

Professeurs

M.M. LAMOCHAMBON, Météorologie
DODIN, Botanique
DEHEDIN, Physique
ROLLAND, Zoologie
THIAUD, Physique supérieure
KYRAUD, Calcul différentiel et intégral
THORAL, Géologie
DUBUAR, Chimie Organique
FAUCHER, Chimie Industrielle
GUERIN, Botanique
COUDRY, Chimie Physique
CHOLIER, Physiologie
MALECOT, Mécanique rationnelle
JARLIC, Chimie Minérale
AIMERAS, Chimie
HENNARD, Physique
COLOMER, Chimie
RENARD, Chimie
VIARET, Géologie

Maîtres de Conférences et chargés de cours

M.M. MEUNIER P., Chimie Biologique — M.M. VAUTHIER, Zoologie
GILLES, Botanique — JARLIN, Physique
MOUSSA, Physique — MAC-CHAUVIER, Mathématiques
CHATENET, Mathématiques — NICOT, Zoologie
Mme CHALIK, Chimie Biologique — MENTHER, Chimie Biologique

Chargés de cours complémentaires

M.M. DUBAY, Astronomie — Physique — M.M. PERRAMANT R., Mathématiques
BERTHELIN, Météorologie — GAUTHIER G., Chimie
PELLETIER, Géologie — MERENDET, Géologie
Mme VIASSON, Zoologie — GAUTHIER R., Géologie
CARRICONDES, Botanique — VIASSON, Zoologie
MENNARD, Physique

Secrétaire

M. ROUX

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A Monsieur J. COLONGE ,

Directeur-adjoint et Chef de Laboratoire
à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon ,
Professeur à la Faculté des Sciences,

Hommage de profond respect et de vive gratitude.

A Monsieur L. COLARDEAU,

Directeur-adjoint et Chef de Laboratoire
à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon,
Professeur à la Faculté des Sciences,

Hommage de profond respect et de vive gratitude.

A MES PARENTS,

Modeste témoignage de reconnaissance et d'affection.

A MES PARENTS.

Modeste témoignage de reconnaissance et affection.

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1948 à 1950 au Laboratoire de Chimie Organique de l'Institut de Chimie de Lyon.

Nous ne saurions l'aborder sans témoigner à notre Maître , Monsieur le Professeur J. COLONGE , notre respectueuse et profonde reconnaissance pour la constante sollicitude et la paternelle bienveillance avec lesquelles il a toujours guidé nos recherches.

Qu'il nous soit permis de remercier également Monsieur le Professeur PRETTRE , Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon , pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre Jury.

Nous tenons aussi à exprimer toute notre gratitude à la SOCIETE D'ELECTRO-CHIMIE , d'ELECTRO-METALLURGIE ET DES ACIERIES ELECTRIQUES D'UGINE , dont l'appui matériel a rendu possible l'accomplissement de cette étude , et particulièrement à M.M. Ch. LONG et R. LICHTENBERGER pour le bienveillant intérêt qu'ils nous ont constamment témoigné.

Enfin nous n'oublions pas ce que nous devons à M.M. les Professeurs de l'Ecole de Chimie , dont les conseils nous ont été si précieux , et à nos camarades de Laboratoire , toujours prêts à rendre service .

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION

Parmi les nombreuses applications qu'a reçues la réaction de FRIEDEL et CRAFTS , l'alcoylation du benzène par les oléfines , et notamment l'éthylène , a pris une importance industrielle considérable.

Il était logique de chercher à étendre cette réaction à des composés éthyléniques à fonctions complexes : cétones éthylèniques , acides et esters éthylèniques , etc..

Mais si l'étude de la condensation des cétones non saturées avec les composés aromatiques est assez avancée, celle de la condensation des acides ou esters éthylèniques avec les produits aromatiques n'a donné lieu jusqu'ici qu'à des publications généralement fragmentaires , et il reste encore à préciser de nombreux points , particulièrement en ce qui concerne les condensations réalisées avec les esters γ-éthylèniques purement aliphatiques .

Il nous a paru intéressant d'essayer de combler ces lacunes et d'étudier l'orientation du radical arylique qui se fixe sur la molécule non saturée et l'influence de divers substituants portés par le noyau aromatique .

Comme esters éthylèniques , nous avons utilisé :

- l'allylacétate d'éthyle ou pentène-4-oate d'éthyle
- le méthylallylacétate d'éthyle ou méthyl-2-pentène-4-oate d'éthyle
- l'éthylallylacétate d'éthyle ou éthyl-2-pentène-4-oate d'éthyle
- l'allylmalonate d'éthyle
- le méthylallylmalonate d'éthyle .

Les composés aromatiques que nous avons mis en réaction avec ces esters sont :

- le benzène
- le toluène
- le p-xylène
- le fluorobenzène
- le chlorobenzène
- le bromobenzène
- l'anisole .

En plus de la bibliographie , notre travail comprend trois parties principales :

Première partie : Condensations d'esters γ-éthyléniques avec les composés aromatiques .

Deuxième partie : Cyclisation des acides alcoyl-2-aryl-4-pentanoïques .

Troisième partie : Synthèse de quelques hydrocarbures naphtaléniques .

BIBLIOGRAPHIE

C'est à EIJKMAN que revient le mérite d'avoir condensé pour la première fois en 1907 des hydrocarbures aromatiques sur des acides éthylèniques en présence de chlorure d'aluminium . Depuis cette date , un certain nombre de chercheurs ont développé cette réaction , surtout dans le domaine des acides α-éthylèniques et des acides gras supérieurs non saturés .

Charles Allen THOMAS (I) , dans son livre intitulé "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry" a passé en revue la majorité des travaux publiés sur cette question jusqu'en 1940 . Nous avons complété cette bibliographie , et pour plus de clarté , nous avons adopté le plan suivant :

A — Condensations effectuées avec des acides non saturés ou leurs esters .

1) Acides α-éthyléniques
2) Acides β-éthyléniques
3) Acides γ-éthyléniques
4) Acides gras supérieurs non saturés
5) Divers acides éthyléniques à fonctions complexes

B — Condensations effectuées avec des esters dérivant d'acides saturés et d'alcools éthylèniques .

- Acétate de vinyle
- Acétate d'undécényle
- Acétate d'oléyle

A - ACIDES ETHYLENIQUES ET LEURS ESTERS

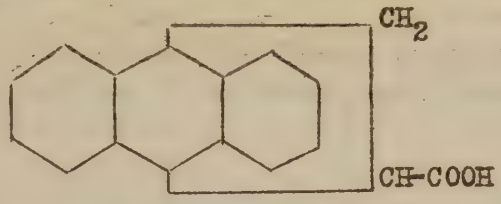
I) Acides α-éthyléniques

Acide Acrylique $CH_2=CH-COOH$

Un brevet allemand (2) revendique la réaction de l'acide acrylique avec le benzène en présence de Cl_3Al en vue de la production d'acide β-phénylpropionique .

$$CH_2=CH-COOH + C_6H_6 \xrightarrow{Cl_3Al} C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$$

Un autre brevet (3) revendique la condensation de l'acide acrylique avec l'anthracène en présence de Cl_3Al pour donner un composé d'addition (F=187-188°) possédant la structure suivante :



Des produits semblables ont été obtenus à partir de l'acide acrylique et des m-s-dichloroanthracène , 1-5-dichloro-anthracène, 2-7-diméthylanthracène , α-anthrol, phénanthrène .

Acide Crotonique $CH_3-CH=CH-COOH$

EIJKMAN (4) signale qu'en maintenant à 30° pendant quatre semaines un mélange de benzène , d'acide crotonique et de chlorure d'aluminium on obtient l'acide β-phénylbutyrique .

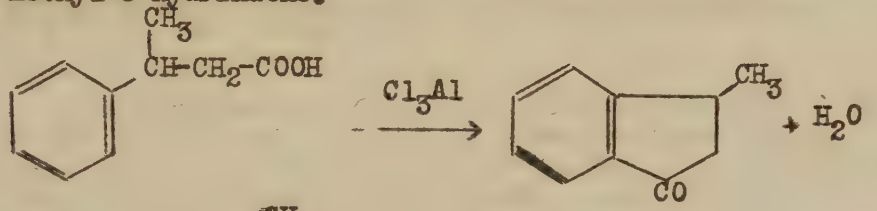
$$CH_3-CH=CH-COOH + C_6H_6 \xrightarrow{Cl_3Al} CH_3-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$$

Le toluène dans les mêmes conditions ne donne pas de produit d'addition.

Selon MARCUSSON (5), les acides α-éthyléniques comme l'acide crotonique ou l'acide cinnamique n'entrent pas en réaction avec le benzène . Cet auteur indique que les acides non saturés , ou plus précisément ceux qui n'absorbent pas de chlorure d'iode de la solution de Hübl , n'additionnent pas le chlorure d'aluminium et par conséquent ne peuvent se condenser avec le benzène. MARCUSSON rapproche ce fait de l'observation de PONCIO

et CASTALDI (6), qui ont précédemment établi que plus la double liaison est éloignée du groupement carboxyle , plus l'indice d'iode expérimental se rapproche de l'indice d'iode théorique .

Beaucoup plus récemment , KOELSCH , HOCHMANN et LE CLAIR (7) , en faisant bouillir pendant cinq heures un mélange d'une molécule d'acide crotonique , de trois molécules de Cl_3Al et d'un excès de benzène , ont obtenu 4% d'acide β-phénylbutyrique et 8I,5 % de méthyl-3-hydrindone.

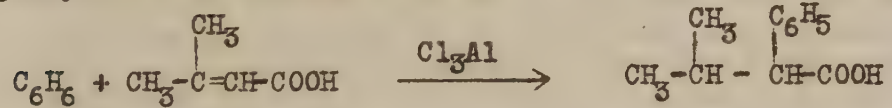


Acide tiglique $CH_3-CH=C(CH_3)-COOH$

Cet acide a été condensé avec le benzène par EIJKMAN (4), qui a obtenu l'acide α- β -diméthyl- β -phénylpropionique ou méthyl-2 phényl-3-butanoïque.

Acide diméthylacrylique $CH_3-C(CH_3)=CH-COOH$

C'est encore EIJKMAN (4) qui le premier a condensé cet acide , qu'il appelle Δ_1-isopenténique , avec le benzène. Il dit avoir obtenu l'acide phénylisopropylacétique , ou méthyl-3-phényl-2-butanoïque , résultant de la fixation du radical phényle sur le carbone α .



Mais HOFFMAN (8) a démontré postérieurement que l'acide préparé par EIJKMAN était en réalité l'acide méthyl-3-phényl-3-butanoïque résultant de la fixation du groupement C_6H_5- sur le carbone β .

En répétant plus tard cette réaction, BERGMAN, TAUBADEL et WEISS (9) ont obtenu 25 g d'acide β-phénylisovalérique à partir de 25 g d'acide diméthylacrylique .

Avec le toluène, EIJKMAN (4) a préparé un acide tolyl-isopentanoïque de constitution indéterminée.

SMITH et SPILLANE (IO) ont condensé le métaxylène avec l'acide diméthylacrylique et ont obtenu l'acide β-(diméthyl-

3-5-phényl)-isovalérique avec un rendement de 97 %. Leurs résultats ont été confirmés par M.M. COLONGE et PICHAT (II) .

En faisant réagir 5 g d'acide diméthylacrylique avec le p-xylène en présence de Cl_3Al à 0° , SMITH et PRICHARD (I2) ont préparé 4,I2 g d'acide β-(diméthyl-2-5-phényl)-isovalérique. Le mésitylène , l'Hémimellitène et le pseudo-cumène réagissent également , bien que dans le cas de ces triméthylbenzènes , la réaction soit accompagnée d'un réarrangement des groupements méthyles sur le noyau aromatique , ou même de l'enlèvement d'un méthyle .

Pour vérifier si cette réaction était générale , SMITH et CHIEN-PEN LO (I3) ont condensé la tétraline avec l'acide diméthylacrylique en présence de Cl_3Al à -I0°. Ils ont isolé avec un rendement de 68 % un seul produit de condensation, l'acide β-(tétralyl-6)-isovalérique .

Acides hexène-2-oïque et méthyl-3-hexène-2-oïque

En étudiant la réaction de ces acides avec le benzène , NENITZESCU et ses collaborateurs (I4) ont reconnu que le groupement phényle ne prend pas la position qui était occupée par la double liaison , mais se porte sur le $-CH_2-$ le plus voisin du groupement méthyle terminal . Ainsi , l'acide hexène-2-oïque donne l'acide phényl-5-caproïque , et l'acide méthyl-3-hexène-2-oïque conduit exclusivement à l'acide méthyl-3-phényl-5-caproïque.

Les auteurs , supposant que ces réactions se font par l'intermédiaire d'acides chlorés saturés, ont essayé d'isoler l'acide chloré correspondant à l'hexène-2-oïque , en traitant une solution de cet acide dans le sulfure de carbone , en l'absence de benzène , par le chlorure d'aluminium . Mais cet essai fut infructueux , bien que du chlore ait été détecté dans le produit résultant . Les auteurs ont par contre établi que pendant ce traitement l'acide hexène-2-oïque est converti en un mélange d'isomères -3 et -4 . Ils en ont conclu que le glissement de la double liaison est vraisemblablement dû à une succession d'additions et d'enlèvements d'HCl sur l'acide non saturé . Cette hypothèse permet d'expliquer que le groupement phényle ne se place jamais sur le groupement méthyle terminal . En effet, la dissociation :

$$CH_3-CHCl- \longrightarrow CH_2=CH- \longrightarrow CH_2Cl-CH_2$$

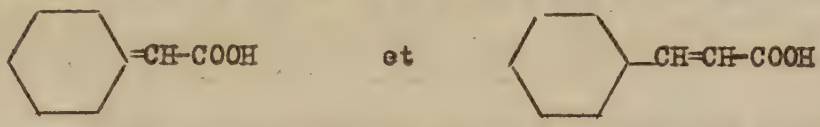
est peu probable , tandis que dans le cas d'une vraie migration il n'y a aucune raison , a priori , pour que l'atome d'halogène n'aille pas jusque sur le méthyle terminal .

Acides cyclopentène- et cyclohexènecarboxyliques

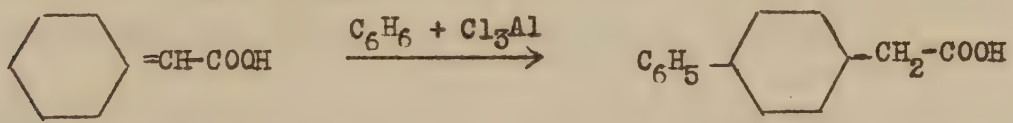
NENITZESCU et ses collaborateurs (I5) ont montré que dans la condensation de ces acides avec le benzène le radical aryle ne se place pas sur la double liaison, mais prend la position la plus éloignée possible du groupement carboxylique, c'est-à-dire la position para. Au lieu d'obtenir l'acide phényl-2-cyclohexyl-carboxylique on obtient l'acide phényl-4- cyclohexyl-carboxylique. De même, l'acide cyclopentène-carboxylique conduit à l'acide phényl-3-cyclopentanecarboxylique.

Les mêmes auteurs avaient fait déjà la même observation (I5) dans la condensation des cétones cycaniques α-éthyléniques avec le benzène.

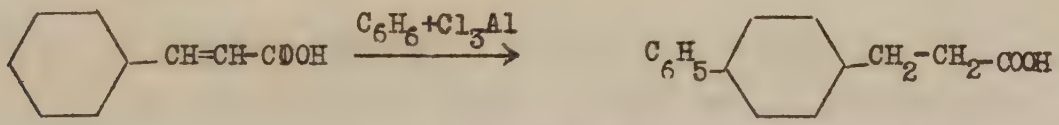
Acides cyclohexylidèneacétique et cyclohexylacrylique



L'acide cyclohexylidèneacétique condensé avec le benzène conduit à l'acide phényl-4-cyclohexylacétique (I6).



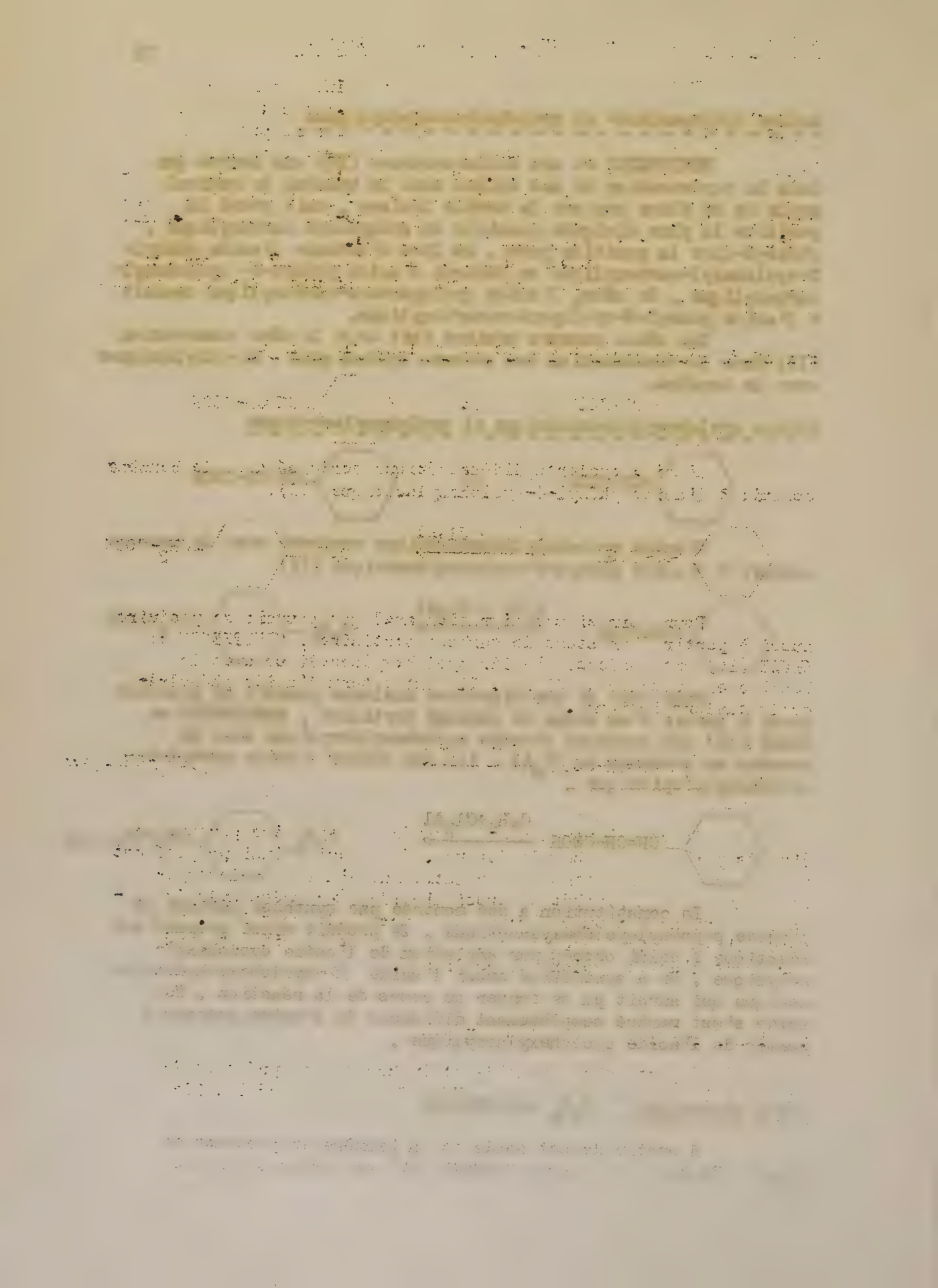
Pour voir si une migration analogue pouvait se produire aussi à partir d'un atome de carbone tertiaire, NENITZESCU et GAVAT (I6) ont condensé l'acide cyclohexylacrylique avec le benzène en présence de Cl_3Al. Ils ont obtenu l'acide phényl-4-cyclohexylpropionique.



La constitution a été montrée par synthèse partant de l'acide p-phénylcyclohexylacétique. Le produit ainsi préparé est identique à celui obtenu par arylation de l'acide cyclohexyl-acrylique. On a synthétisé aussi l'acide β-cyclohexylhydrocinnamique qui aurait pu se former au cours de la réaction. Cet acide s'est montré complètement différent de l'acide préparé à partir de l'acide cyclohexylacrylique.

Acide cinnamique $C_6H_5-CH=CH-COOH$

A partir de cet acide et du benzène en présence de Cl_3Al, EIJKMAN (4), puis CZENSNY (I7) ont préparé l'acide



ββ-diphénylpropionique . Cette synthèse a été reprise par WISLICENUS et EBLE (18) qui précisent exactement leur mode opératoire : à une solution de 30 g d'acide cinnamique dans 300-350 g de benzène on ajoute lentement 50 g de chlorure d'aluminium en poudre . Le rendement est indiqué comme presque quantitatif si l'on prend soin de maintenir la température au dessous de 10° .

Au contraire , si l'on utilise un fort excès de chlorure d'aluminium (3 moles de Cl_3Al par mole d'acide cinnamique) et si l'on maintient la masse réactionnelle à l'ébullition pendant cinq heures , on obtient , d'après KOELSCH et ses collaborateurs (7) , un mélange de 25 % d'acide ββ-diphénylpropionique et de 39% de son produit de cyclisation , la phényl-3-indanone .

Signalons que l'acide cinnamique a été également condensé sur le benzène au moyen de l'acide fluorhydrique anhydre . Le rendement est de 53 % en acide ββ-diphénylpropionique (19) .

Avec le bromobenzène , l'acide cinnamique conduit à l'acide β-(bromo-4' -phényl) -propionique (20) .

Avec l'anthracène (3), l'acide cinnamique donnerait un composé analogue à celui obtenu avec l'acide acrylique .

Acide α-méthylcinnamique $C_6H_5-CH=C(CH_3).COOH$

Comme son homologue inférieur , cet acide se condense avec le benzène en donnant l'acide α-méthyl-ββ-diphényl-propionique (4)

Acide β-méthylcinnamique $C_6H_5-C(CH_3)=CH-COOH$

Le radical phényle vient se placer en β du carboxyle avec production d'acide ββ-diphénylbutyrique . Le rendement est de 40 % (9) .

Acides α-éthylcinnamique et α-phénylcinnamique

Mis en réaction avec le benzène par EIJKMAN (4) , ces deux acides ont fourni respectivement l'acide α-éthyl-ββ-diphénylpropionique et l'acide α-ββ-triphénylpropionique . Les rendements ne sont pas indiqués.

Acides o- et p-chlorocinnamiques $Cl-C_6H_4-CH=CH-COOH$

On a montré que la réaction de l'acide ortho- ou para-

chlorocinnamique avec le benzène donne un seul produit de condensation , l'acide ββ-diphénylpropionique (2I) .

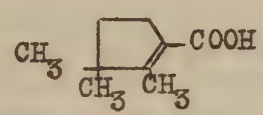
Dans une réaction analogue entre les acides ortho- ou parachlorocinnamiques et le chlorobenzène , on obtient l'acide ββ -bis(p-chlorophényl)-propionique.

On a expliqué le déroulement "anormal" de ces réactions en supposant qu'elles sont réversibles . Dans les deux cas envisagés il se formerait d'abord le produit "normal" de réaction , puis il y aurait élimination d'un groupement chlorophényle et ensuite réaction de l'acide déshalogéné avec le benzène ou le chlorobenzène pour donner respectivement l'acide βγ -diphényl-propionique ou l'acide ββ -bis(p-chlorophényl)-propionique .

Acide β -(p-chlorophényl)-cinnamique $C_6H_5-C(C_6H_4Cl)=CH-COOH$

En faisant réagir cet acide avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium , on a observé (22) un phénomène d'hydrogénation , en même temps que le remplacement d'un groupement chlorophényle par un radical phényle .

$$C_6H_5-C(C_6H_4Cl)=CH-COOH \xrightarrow{C_6H_6 + Cl_3Al} (C_6H_5)^2CH-CH_2-COOH$$

Acide isolauronolique 

L'acide isolauronolique ou triméthyl-2-3-3-cyclopentène-I-carboxylique se condense avec le benzène , d'après EIJKMAN (23) , en donnant un acide phényldihydroisolauronolique .

2) Acides et esters β -éthyléniques .

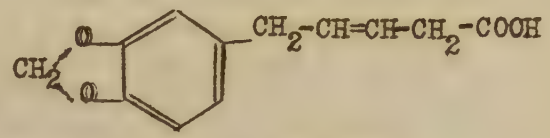
A l'exception de celles réalisées avec l'acide Δ_1 -cyclohexènylacétique , les condensations d'acides β -éthyléniques avec les hydrocarbures aromatiques n'ont fait l'objet que de peu de recherches .

Acide β - γ - hydrosorbinique ou hexène-3-oïque

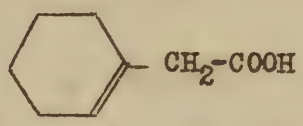
EIJKMAN (23) , qui a condensé cet acide avec le benzène, a obtenu un acide phénylhexanoïque , dont il n'a pas précisé la constitution .

Acide phényl-4-butène-3-oïque $C_6H_5-CH=CH-CH_2-COOH$

Sous le nom d'acide phénylisocrotonique , cet acide a été condensé avec le benzène pour donner l'acide α - γ - diphényl-butyrique (23)

Acide β - γ -hydropipérinique 

EIJKMAN (23) n'a pas obtenu de résultat satisfaisant en mettant en réaction cet acide avec le benzène en présence de Cl_3Al.

Acide Δ_1 -Cyclohexènylacétique 

L'identité des produits résultant de l'addition des hydrocarbures aromatiques sur l'acide Δ_1-cyclohexènylacétique ou son ester éthylique a donné lieu à un certain nombre d'études , mais les résultats publiés sont souvent contradictoires .

On pourrait s'attendre à ce que la réaction se fasse avec production d'acide phényl-2-cyclohexylacétique . Effectivement , GHOSH (24) a signalé qu'il en était bien ainsi . Cependant, selon COOK (25) , la réaction est accompagnée d'une migration de la double liaison et donne , non pas l'acide phényl-2-cyclohexyl-acétique mais son isomère phénylé en position 4 .

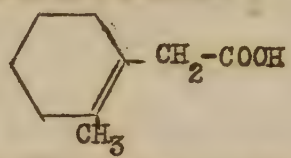
La même année, NENITZESCU et GAVAT (I6), qui avaient déjà observé plusieurs exemples analogues de migrations , ont prouvé que l'acide phénylcyclohexylacétique obtenu par condensation du benzène sur l'acide Δ_1-cyclohexènylacétique est identique au produit préparé à partir de l'acide cyclohexylidèneacétique et du benzène , et que c'est l'isomère phényl-4- (F=II2°) .

GHOSH (26) répéta alors la réaction , et établit à son tour que le produit était l'acide phényl-2-cyclohexylacétique (F=69-70°), et qu'on obtenait le même composé par condensation du benzène sur l'hexahydro- α -coumaranone en présence de chlorure d'aluminium . Mais il ne donne pas le point de fusion des acides mélangés obtenus par ces deux voies , car les produits individuels eux-mêmes n'ont pas de point de fusion bien net .

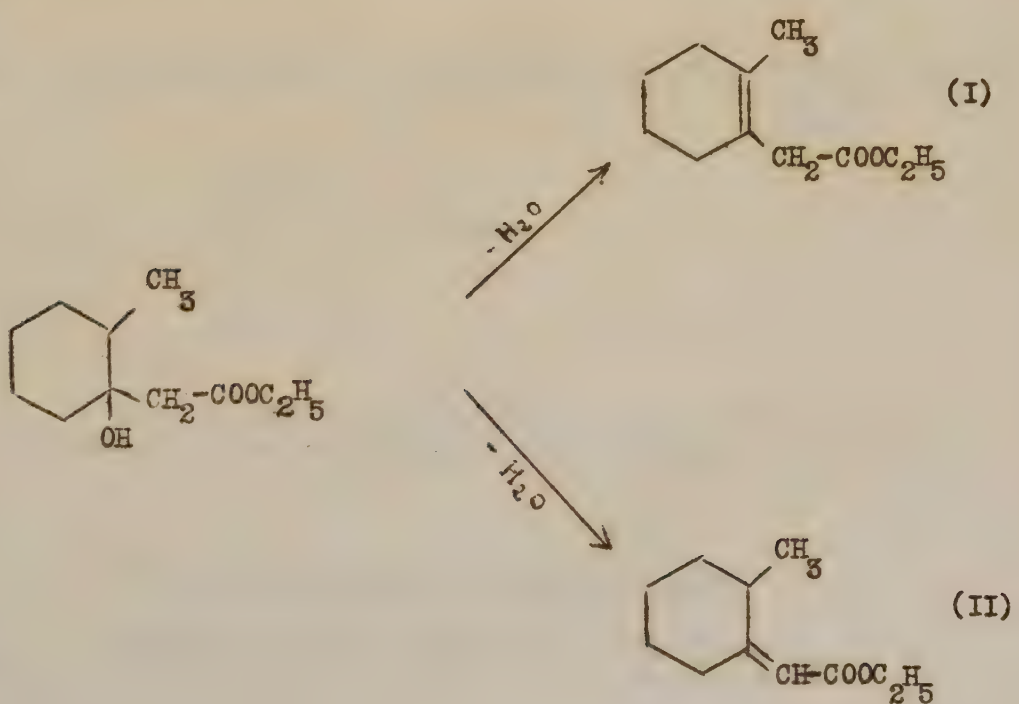
COOK et ses collaborateurs (27) ont indiqué que les deux acides phényl-2-cyclohexylacétiques stéréoisomères ont des points de fusion de 84-85° et I68-I70° . La stéréochimie de ces composés a été développée par LINSTEAD et ses collaborateurs (28), puis par GUTSCHE (29) ; les résultats de ces auteurs confirment ceux de COOK .

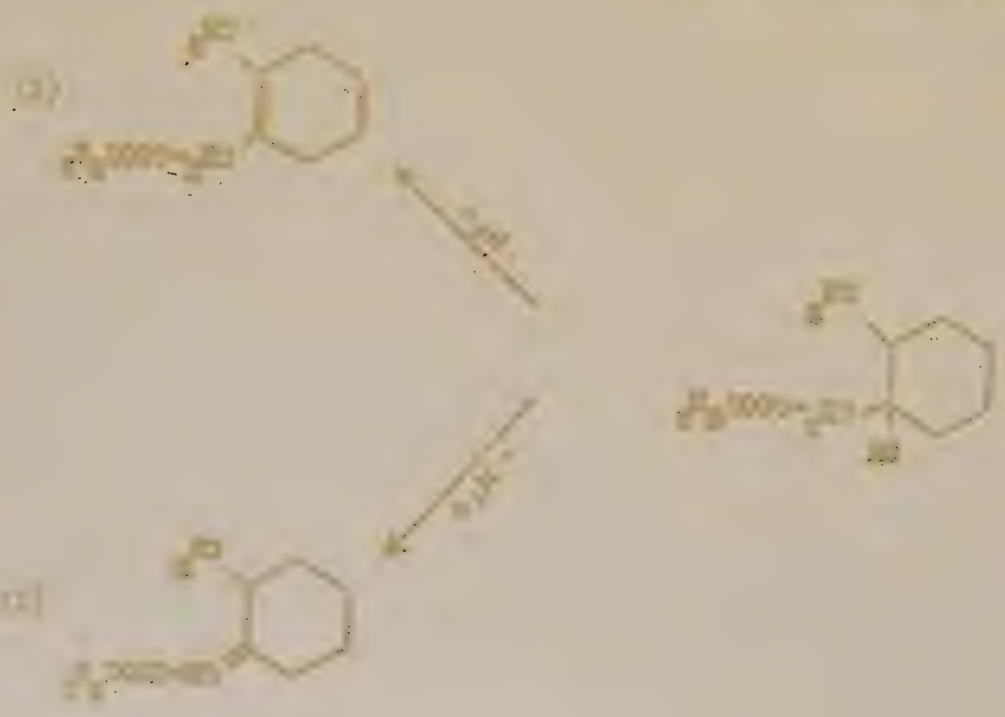
Afin de pouvoir étudier plus à fond cette réaction si discutée , COOK et GOULDEN (30) ont fait réagir le benzène sur l'acide Δ_1-cyclohexènylacétique en présence de chlorure d'aluminium , à 0° , à température ambiante , et au bain-marie bouillant . Dans tous les cas ils obtinrent un rendement assez bon en un mélange liquide d'acides , dont ils isolèrent avec un rendement de 7 % l'acide phényl-4-cyclohexylacétique , fondant à II2°5-II3°5 . Ce produit fut transformé en amide (F=I95-I96°) . Le point de fusion de l'amide préparé par GHOSH était I96-I97° et celui de l'amide préparé par NENITZESCU, I95°5 . COOK et GOULDEN n'ont pas étudié la nature des autres acides obtenus , mais ils ont montré que les acides phényl-2-cyclohexylacétiques ne pouvaient être présents , puisqu'ils sont déshydratés par l'acide sulfurique tandis que le mélange liquide des acides est sulfoné .

Acide méthyl-2-cyclohexènylacétique



En vue d'étudier l'influence d'un groupement méthyle en ortho sur l'orientation du groupement phényle entrant dans la molécule , CHUANG et ses collaborateurs ont condensé avec le benzène sous l'influence de Cl_3Al l'ester éthylique de l'acide méthyl-2-(Δ_1 -cyclohexènyl)-acétique (3I) . Plus exactement , ils ont utilisé le produit de déshydratation du méthyl-2-hydroxy-I-cyclohexylacétate d'éthyle.





Ce produit de déshydratation est vraisemblablement un mélange d'esters β-éthylénique (I) et α-éthylénique (II) avec prédominance du premier .

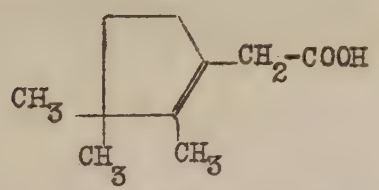
S'inspirant des travaux de NENITZESCU et GAVAT (16) sur l'acide Δ_1-cyclohexènylacétique , CHUANG et ses collaborateurs pensaient que , par suite de la migration qui se produit au cours de la réaction , l'utilisation d'un tel mélange était sans inconvénient . Ils ont donc condensé ces esters avec le benzène au moyen du chlorure d'aluminium , et ont obtenu un produit qui a la composition de l'ester éthylique d'un acide méthylphénylcyclohexylacétique .

Par hydrolyse , cet ester donne un mélange complexe d'acides cristallisés . Une série de cristallisations fractionnées a permis d'isoler un acide fondant à 126-128° et représentant un tiers du mélange initial . La fraction fondant plus bas n'a pas pu être décomposée en constituants bien définis .

Les auteurs ont établi que l'acide fondant à 126-128° est l'acide méthyl-2-phényl-4-cyclohexylacétique . Ils ont montré également que la fraction à bas point de fusion est vraisemblablement un mélange de stéréoisomères cis-trans-méthyl-2-phényl-4-cyclohexylacétique , sans qu'on puisse exclure toutefois la possibilité de la présence d'une petite quantité d'un isomère de position.

Par conséquent , la présence d'un méthyle en ortho ne semble pas exercer une influence orientante particulière , et le phényle se porte bien sur le carbone le plus éloigné de la fonction acide .

Acide β-campholènique ou (triméthyl-2-3-3-cyclopentène-1-yl-1)-acétique



Selon EIJKMAN (23), cet acide conduit lentement avec le benzène à un acide phényldihydrocampholènique .

3) Acides et esters γ-éthyléniques

En série purement aliphatique , les réactions de ces acides et esters avec les composés aromatiques ont été très peu

étudiées . Par contre , les condensations de produits arylés avec les esters des acides Δ_2-cyclopentènylacétique et Δ_2-cyclohexènylacétique ont fait l'objet de travaux détaillés publiés très récemment.

Acide Allylacétique ou pentène-4-oïque $CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOH$

EIJKMAN (23) a montré dès I907 qu'on obtenait l'acide γ-phénylbutyrique en condensant le benzène sur l'acide allylacétique . Mais , comme pour la plupart des autres réactions qu'il a effectuées , il ne donne aucune précision sur le mode opératoire , le rendement et l'étude de la constitution .

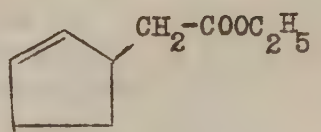
FOURNEAU et BARANGER (32) ont fait réagir l'anisole avec l'acide allylacétique , mais n'ont obtenu qu'un rendement insignifiant en acide méthoxyphénylvalérique liquide , qu'ils supposent être un mélange d'isomères 4 - et 5 - .

Acide allylmalonique et son diester éthylique $CH_2=CH-CH_2-CH(COOH)_2$

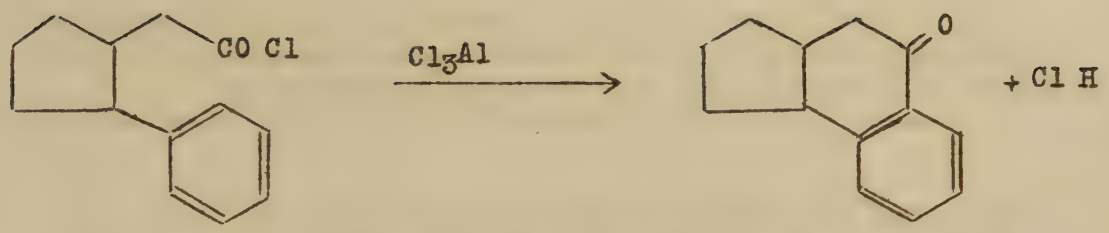
Un essai de condensation de l'acide allylmalonique avec le benzène sous l'influence du chlorure d'aluminium n'a pas permis à EIJKMAN (23) d'arriver à un diacide arylé , mais lui a donné principalement une lactone .

En laissant en contact pendant I2 jours à une température de 30 à 40° un mélange de 0,I0 mole d'allylmalonate d'éthyle , 0,50 mole d'anisole , 0,63 mole de chlorure d'aluminium et I00 cm^3 d'éther de pétrole , FOURNEAU et BARANGER (32) ont préparé avec un rendement de 30 % un ester bouillant vers 209°/20 mm. Par saponification , cet ester donne un acide méthoxyphénylpropylmalonique fondant à I44°5 , qui , décarboxylé, donne un acide méthoxyphénylvalérique (F=65°) de structure non déterminée .

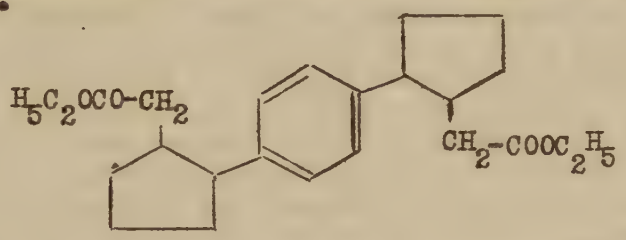
Δ_2 -cyclopentènylacétate d'éthyle



En I945 , BUU HOI et CAGNIANT (33) ont préparé l'ester éthylique de l'acide phényl-2-cyclopentylacétique en faisant réagir le benzène sur le Δ_2-cyclopentènylacétate d'éthyle en présence de chlorure d'aluminium . L'ester a été saponifié et l'acide a été caractérisé par cyclisation de son chlorure au moyen de Cl_3Al en triméthylène-3-4-tétralone-I .



Comme produit secondaire de l'arylation, on a isolé l'ester éthylique de l'acide p-phénylène-2-2'-bis-cyclopentyl-acétique .

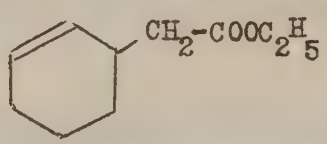


Le toluène donne une réaction analogue . La fixation se fait principalement en para du -CH_3 nucléaire , mais il est probable qu'un peu d'isomère ortho prend aussi naissance . On obtient encore comme sous-produit un diester .

Avec le thiophène , la réaction est très vive et va encore plus loin . A côté d'un peu d'ester de l'acide α-thiényl-2-cyclopentylacétique , on obtient beaucoup d'ester de l'acide $\alpha - \alpha'$-thiénylène-2-2'-bis-cyclopentylacétique , ainsi qu'une proportion élevée d'ester éthylique de l'acide thiophène-2-2'-2''-tris-cyclopentylacétique .

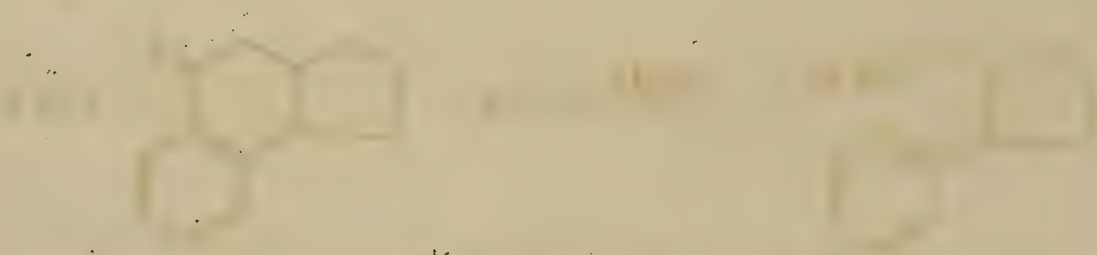
La même réaction a été étendue par CAGNIANT (34) en I949 aux ortho-, méta- et para-xylènes , au mésitylène, à l'acénaphtène. Dans les mêmes conditions opératoires , on a trouvé que l'anisole , le bromobenzène et le vératrole ne réagissent pas avec le Δ_2-cyclopenténylacétate d'éthyle . Dans aucun cas les auteurs n'ont observé de glissement de la double liaison .

Un court résumé (35) paru aux Procès-Verbaux du Bulletin de la Société Chimique (Avril I950) signale que la réaction du Δ_2-cyclopentènylacétate d'éthyle a été étendue à l'anisole, à la tétraline , au naphtalène et au méthoxy-2-naphtalène .



Δ_2-cyclohexènylacétate d'éthyle

M.MOUSSERON, F.WINTERNITZ et J.VINAS (35), condensant le Δ_2-cyclohexènylacétate d'éthyle sur le benzène , ont isolé après saponification l'acide trans-phényl-2-cyclohexylacétique, qui donne par cyclisation de son chlorure l'as-octahydrophénan-



thrènone-9. On isole également un acide fondant à II4° (amide F=I94°) et correspondant à l'acide phényl-4-cyclohexylacétique.

Les produits de réaction sur les carbures plus condensés ont été caractérisés par cyclisation et déshydrogénation .

4) Acides éthyléniques supérieurs et leurs esters

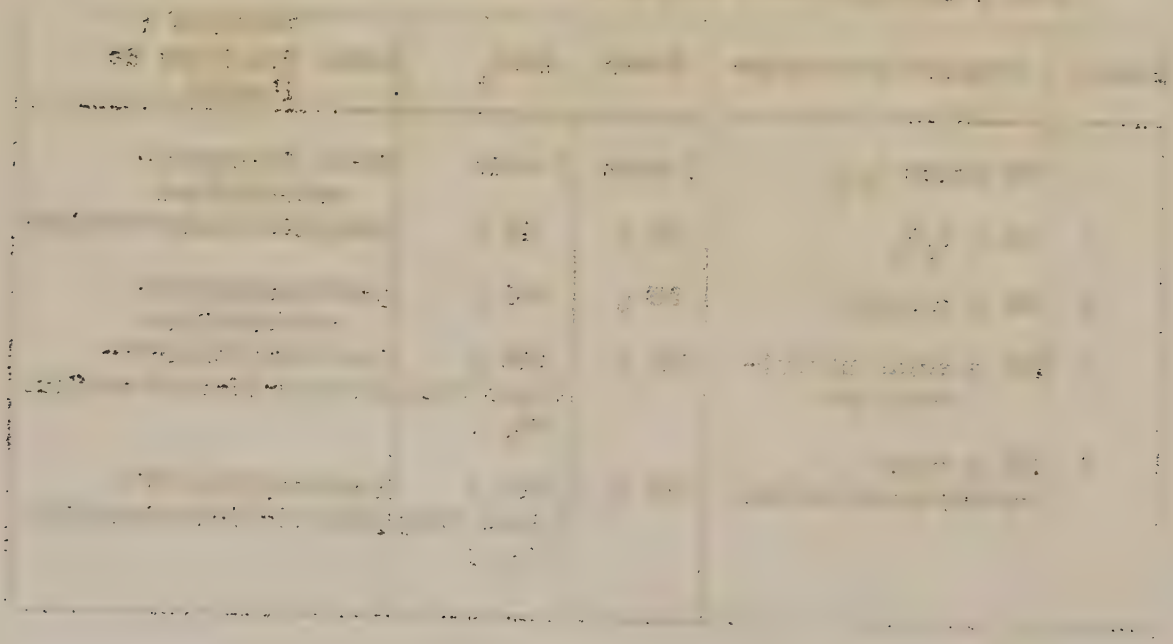
Acide et esters undécyléniques $CH_2=CH-(CH_2)^8-COOH$

Espérant obtenir des produits possédant une valeur thérapeutique dans le traitement de la lèpre , FOURNEAU et BARANGER (32) ont fait réagir le benzène avec l'acide undécylènique en présence de Cl_3Al . Ils ont séparé deux acides qui furent considérés comme étant les acides II- et IO-phénylundécanoïques et dont les amides fondent respectivement à 57° et à 79° . Ces auteurs ont trouvé également que l'acide undécylènique se condense avec le cyanure de benzyle en formant un acide (phénylacétonitrile-4)-undécanoïque $NC-CH_2-C_6H_4-(CH_2)^{IO}COOH$

Par une longue étude de réactions similaires , FOURNEAU et BARANGER ont montré les premiers que les esters des acides éthylèniques donnent de meilleurs rendements que les acides libres , que le rendement semble augmenter avec la distance entre la double liaison et le groupement carboxyle , et que les dérivés du benzène portant des substituants qui ont une action orientante en para réagissent mieux que le benzène lui-même.

Le tableau ci-dessous résume les réactions décrites avec l'undécylènate d'éthyle .

Essais	Composé aromatique	Ester	$AlCl_3$	Produits : ester éthylique de l'acide :
I	40 moles C_6H_6	I mole	I mole	IO-et II-phényl-undécanoïque
2	40 g C_6H_6	55 g	40 g	phénylènediundécanoïque
3	96 g anisole	53 g	I34 g	p-méthoxyphényl-undécanoïque
4	I36 g acide phényl-acétique	I06 g	200 g (dans 500g CS_2)	(carboxyméthyl-4'-phényl)-II-undécanoïque
5	I36 g acide -phénylpropionique	I06 g	200 g (dans 500g CS_2)	(carboxyéthyl-4'-phényl)-II-undécanoïque



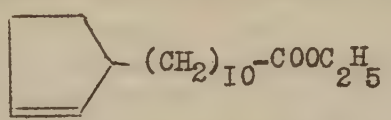
La formation du diester dans la réaction (2) est due à la proportion des réactifs et au fait que l'on a chauffé pendant trois heures le mélange réactionnel .

BUU HOI et DAT XUONG (36) ont étudié récemment la réaction de l'undécylènate d'éthyle avec divers composés aromatiques en vue d'applications analytiques .

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous .

Essais	Composé aromatique	Rdt %	Produit -undécanoate d'éthyle
I	Toluène	79	Mélange d'isomères IO-etII-phényl-
2	Chlorobenzène	I5	p-chlorophényl-
3	Bromobenzène	I3	p-bromophényl-
4	Thiophène	t.faible	-thiényl-
5	2-5-Thioxène	faible	2¹5¹diméthylthiényl-3¹
6	Vératrole	t.faible	3¹4-diméthoxyphényl-I¹
7	Diphényle	médiocre	xényl- et beaucoup de 4-4¹xénylène-bis-
8	Tétraline	faible	beaucoup de dérivés bis-aryl
9	Naphtalène	médiocre	naphtyl-
IO	Fluorène	médiocre	2-fluorènyl-

Hydnocarpate d'éthyle



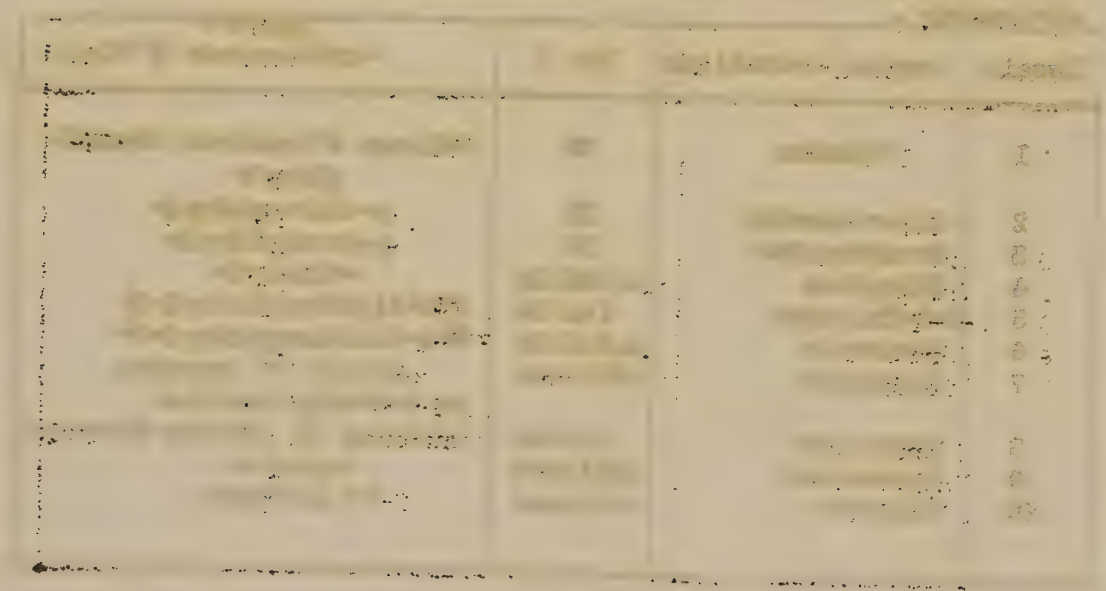
Cet ester a été condensé avec le benzène et l'anisole par FOURNEAU et BARANGER (32) qui obtinrent les esters éthyliques des acides phényldihydrohydnocarpique et p-méthoxyphényldihydrohydnocarpique .

BUU HOI et DAT XUONG (36) ont étendu la réaction au thiophène et au naphtalène . Les rendements sont très faibles et on ne possède que très peu de renseignements sur la constitution des produits obtenus .

Acides oléique et élaïdique , et leurs esters

$$CH_3-(CH_2)^7-CH=CH-(CH_2)^7-COOH$$

MARCUSSEN (5) a proposé le mécanisme suivant pour expliquer la réaction de l'acide oléique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium :



$$CH_3-(CH_2)^7-CH=CH-(CH_2)^7-COOH + Cl_3Al \longrightarrow$$
$$CH_3-(CH_2)^7-CHCl-CH(AlCl_2)-(CH_2)^7-COOH \xrightarrow{C_6H_6}$$
$$CH_3-(CH_2)^7-CH(C_6H_5)-CH(AlCl_2)-(CH_2)^7-COOH \xrightarrow{H_2O}$$
$$CH_3-(CH_2)^7-CH(C_6H_5)-CH_2-(CH_2)^7-COOH + AlCl_2OH$$

L'acide élaïdique réagit de façon analogue. L'auteur indique que la réaction semble être d'une application générale avec les homologues du benzène, le naphtalène, l'anthracène, le nitrobenzène, l'anisole, le phénétole, etc., mais ne donne aucun renseignement ni aucune constante sur les produits de condensation qui sont, dit-il seulement, des liquides épais. Le produit résultant de l'addition de l'anthracène sur l'acide oléique se distingue par sa haute viscosité.

NICOLET et DE MILT (37) ont obtenu un rendement de 35 % en acide phénylstéarique en ajoutant 100 g de Cl_3Al (1,2 fois la quantité théorique) à une solution de 200 cm^3 d'acide oléique dans 400 g de benzène sec. La position du groupement phényle n'a pas été déterminée, mais on a considéré le produit comme étant probablement l'acide phényl-10-stéarique, bien que le produit final sur lequel est basé le rendement ait un intervalle d'ébullition de 230-250°/4 mm.

Une ébauche d'étude cinétique de la réaction du benzène sur l'acide oléique a été entreprise par SCHMIDT (38), qui, en faisant varier les proportions de chlorure d'aluminium, est arrivé à la conclusion que la formation d'acide phénylstéarique se produit à grande vitesse (moins de cinq minutes) en présence de quantités à peu près équimoléculaires de Cl_3Al et d'acide oléique et d'un excès de benzène. Si l'on utilise un très gros excès de chlorure d'aluminium ou si l'on fait subir une ébullition prolongée à la masse réactionnelle, il se forme des produits ayant un indice d'acide plus faible que l'acide phénylstéarique. Avec un peu moins d'un tiers de la quantité théorique de Cl_3Al, il n'y a que très peu de produits de condensation.

Avec le xylène, l'acide oléique réagit aussi rapidement qu'avec le benzène.

Selon HARMON et MARVEL (39), l'acide phénylstéarique préparé par NICOLET et DE MILT est un mélange de parties à peu près égales d'acides 9- et 10-phényloctadécanoïques. Lorsque ces acides sont préparés par synthèse malonique, ils ont les constantes suivantes :

	E	n_D^{20}	D_{25}^{25}
Acide phényl-9-octadécanoïque	200-204°/0,09	1,4891	0,9340
Acide phényl-10-octadécanoïque	199-205°/0,09	1,4894	0,9338

La préparation de l'acide phényloctadécanoïque suivant la méthode de NICOLET et DE MILT donne un produit ayant les constantes suivantes :

E	n_D^{20}	D_{25}^{25}
I99-203°/0,08 mm	I,4906	0,9377

On a préparé les esters p-bromophénacyliques de ces trois produits. Les esters purifiés ont les points de fusion suivants :

	F	Nombre de cristallisations
isomère -9	83°5-84°5	7
isomère -I0	7I-72°	6
Produit acide oléique + C_6H_6	79-82°	I4

Ces résultats semblent montrer que le produit préparé suivant le procédé de NICOLET et DE MILT est un mélange en parties presque égales des deux isomères -9 et -I0 .

Cependant , BUU HOÏ et CAGNIANT (40) ont préparé des mélanges en toutes proportions d'acides I0-phénylstéarique pur (F=4I°) et 9-phénylstéarique pur (F=38°) synthétisés selon HARMON et MARVEL . Tous ces mélanges ont pu être obtenus solides par un refroidissement suffisant , tandis que l'acide phénylstéarique préparé par arylation de l'acide oléique ne peut être amené complètement à l'état solide à ces mêmes températures . Les auteurs expliquent cette anomalie en supposant qu'en plus des acides 9- et I0-phényl-, il se forme d'autres isomères résultant d'un glissement de la double liaison dans l'acide oléique sous l'influence du chlorure d'aluminium .

Un brevet américain (4I) revendique une méthode perfectionnée de production de l'acide phénylstéarique à partir de l'acide oléique et du benzène en présence de Cl_3Al . 350 parties d'acide oléique anhydre sont mises en solution dans 600-900 parties de benzène anhydre , et la solution est chauffée à 78-80° . On ajoute progressivement I80-200 parties de Cl_3Al imbibé de benzène anhydre .

KIMURA et ses collaborateurs (42) ont proposé un mode opératoire détaillé pour cette condensation et pour la purification de l'acide phénylstéarique . Ils obtiennent un produit ayant un indice d'acide de I62 (calculé : I55,5) .

Pour l'identification de l'acide phénylstéarique préparé par phénylation de l'acide oléique , KIMURA et TANIGUTI (43) ont synthétisé les dérivés cristallisés suivants :

Sel de S-benzylisothiouronium	F= 143-145°
p-xènylamide	F= 91-92°
ester p-iodophénacylique	F= 34-35°
ester p-phénylphénacylique	F= 35-40° (produit brut)

Le dérivé du benzimidazole est une huile orangé-jaune.

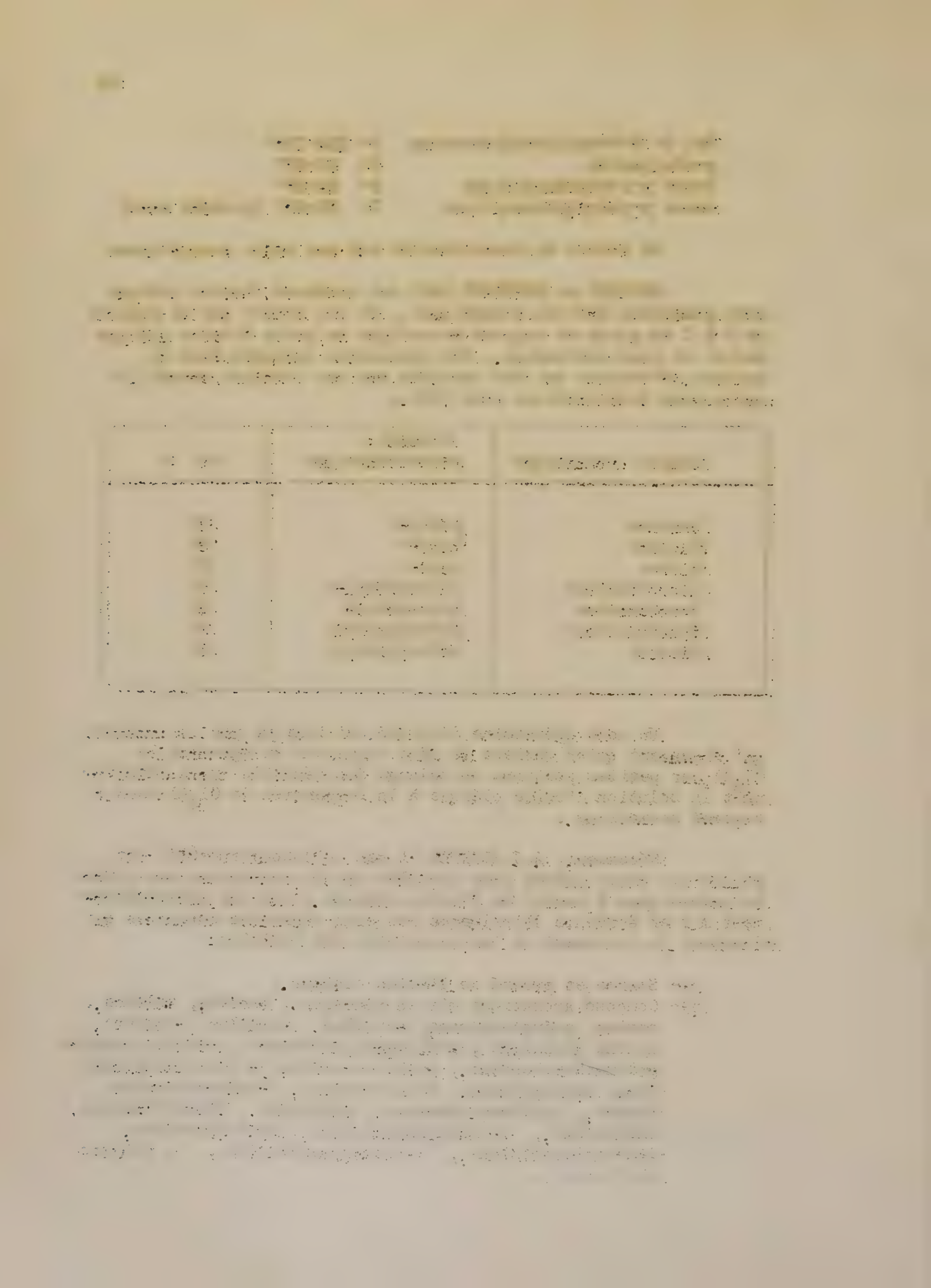
STIRTON et PETERSON (44) ont condensé l'acide oléique avec plusieurs dérivés aromatiques, et ont trouvé que le rapport de 7 à 1 du poids de composé aromatique au poids d'acide oléique semble le plus convenable. Les rendements indiqués dans le tableau ci-dessous ont été calculés sur une fraction recueillie après deux distillations sous vide.

Composé aromatique	Produit : acide-stéarique	Rdt %
Benzène	phényl-	38
Toluène	tolyl-	38
Xylène	xylyl-	47
Chlorobenzène	chlorophényl-	25
Bromobenzène	bromophényl-	22
Diphényléther	phénoxyphényl	29
Anisole	méthoxyphényl	35

Un mode opératoire détaillé est indiqué par les auteurs, qui signalent qu'on obtient le même rendement en ajoutant le Cl_3Al par petites portions au mélange des réactifs ou en additionnant la solution d'acide oléique à la suspension de Cl_3Al dans le composé aromatique.

Récemment, A.J.STIRTON et ses collaborateurs(45) ont publié une étude encore plus complète sur la production des acides arylstéariques à partir de l'acide oléique. Ils ont particulièrement mis en évidence l'influence des cinq variables suivantes qui affectent le rendement et les propriétés des produits :

a)- Source et pureté de l'acide oléique.
b)- Composé aromatique mis en réaction : benzène, toluène, cumène, phényldodécane, o-xylène, m-xylène, p-xylène, xylène technique, m-diisopropylbenzène, triéthylbenzène p-diméthoxybenzène, p-chlorotoluène, p-chloroéthylbenzène, diphényléther, chlorobenzène, o-chlorotoluène, indane, cyclohexylbenzène, diphényle, dibenzofuranne, naphtalène, α-méthylnaphtalène, amylnaphtalène, diméthylnaphtalène, β-éthoxynaphtalène, α-chloronaphtalène.



c)- Le rapport moléculaire du composé aromatique à l'acide oléique .
d)- Le catalyseur ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $ZrCl_4$)
e)- La façon de mettre en présence les réactifs.

Une liste détaillée des constantes des produits obtenus et des rendements est donnée par les auteurs .

On a proposé (44,46) l'emploi des acides phénylstéariques comme agents d'addition aux lubrifiants, et on a étudié les savons de ces acides comme matières premières entrant dans la fabrication de graisses lubrifiantes (47).

Dans la réaction de l'oléate de méthyle avec le benzène, BUU HOÏ et CAGNIANT (40) ont observé la formation de quantités assez importantes d'esters de divers acides phénylènedistéariques Il se produit même des composés résultant de la fixation de trois groupes oléiques sur le noyau aromatique.

L'oléate de méthyle a également été condensé avec le fluorène par BUU HOÏ et DAT XUONG (36), qui ont obtenu un 2-fluorénylstéarate de méthyle extrêmement visqueux (E_4 > 320°).

On a trouvé (48) que les conditions optima pour la tolylation de l'huile de camélia comportent l'emploi d'un excès de 30 % de chlorure d'aluminium, d'un excès de I400 % de toluène et une température comprise entre 25 et 34° . La réaction est rapide et ordinairement complète au bout de trois heures . Le produit est une huile visqueuse , limpide , orangé clair (D^{30} = 0,9429 ; n^{30}:I,4890 ; indice de sa ponification : I58,3I ; indice d'estérification : I52,3 ; indice d'iode : I0,64) . Le mélange des acides tolylstéariques obtenu est purifié par l'intermédiaire des esters méthyliques , à partir desquels on a isolé comme produit principal une p-xénylamide fondant à 86°5 (49) .

On a revendiqué (50) la fabrication de matières plastiques par réaction du caoutchouc, dissous dans un solvant inerte , avec les acides gras non saturés contenant au moins six atomes de carbone , en présence de chlorure d'aluminium . Des exemples citent l'emploi des acides oléique et linolènique .

On a également utilisé la réaction de l'acide oléique avec le naphtalène en présence de Cl_3Al pour préparer un réactif de Twitchell . On obtient le sel d'aluminium de l'acide 9-(ou I0) α -naphtylstéarique (5I) .

Acide érucique $CH_3-(CH_2)^{7}-CH=CH-(CH_2)^{II}-COOH$

MARCUSSON (5) a signalé que l'acide érucique libre mis

en réaction avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium conduit à un acide phénylbéhénique .

Cette réaction a été reprise par BUU HOÏ et DAT XUONG (36) qui précisent que l'acide phénylbéhénique obtenu se présente sous forme d'une masse cireuse à température ordinaire . Les têtes de distillation renferment beaucoup d'acide érucique non arylé . Les queues contiennent vraisemblablement un mélange de cétones provenant de la décomposition de l'acide érucique et de son produit d'arylation .

5) Divers acides non-saturés à fonctions complexes

Acide maléique HOOC-CH=CH-COOH

Quand on fait réagir l'anthracène avec l'acide maléique il ne se forme qu'une β -lactone (3) .

Acide sorbinique ou hexanediène-2-4-oïque $CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH$

D'une façon inattendue , cet acide diéthylènique condensé avec le benzène conduit à l'acide phényl-5-caproïque , identique à celui obtenu par addition du benzène sur l'acide hexène-2-oïque . NENITZESCU et GAVAT (I4) pensent qu'un des atomes de chlore fixés intermédiairement est réduit au cours de la réaction .

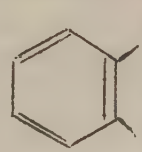
Acide linoléique $CH_3-(CH_2)^4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)^7-COOH$

D'après MARCUSSON (5) , le produit brut résultant de la condensation de l'acide linoléique avec le benzène a un indice d'acide de I68,5 , un indice d'iode de 26 et un poids moléculaire de 396 (déterminé dans l'acide acétique).

Acide clupanodonique $C_{22}H_{34}O_2$

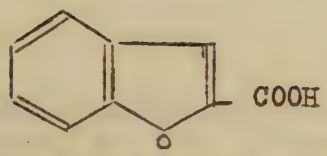
Cet acide pentaéthylènique se combine facilement au benzène en présence de Cl_3Al , selon MARCUSSON (5).

Acide coumarique ou o-hydroxycinnamique

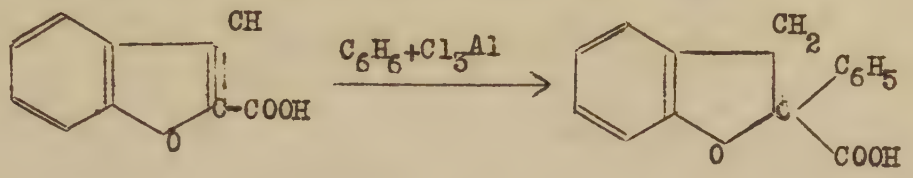


Cet acide additionne normalement le benzène avec production d'acide β -phényldihydrocoumarique (52) .

Acide coumarilique



KING (53) a signalé le premier la condensation du benzène sur l'acide coumarilique . D'après lui, il se forme l'acide α -phényl- α β -dihydrocoumarilique (F=68-69°)



Au contraire , KRISHNASWAMY et SEHSADRI (52) ont obtenu l'acide phényl-3-dihydrocoumarilique (F=143-144°).

Acides β -benzoylacrylique et β -toluylacrylique

Les acides cétoniques non saturés additionnent eux aussi le benzène ou le toluène sur la double liaison (54).

L'acide β -benzoylacrylique , préparé par réaction de l'anhydride maléique avec le benzène en présence de Cl_3Al , réagit suivant le schéma :

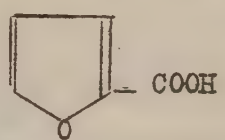
$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH \xrightarrow{C_6H_6 + Cl_3Al} C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}COOH$$

Un gros excès de chlorure d'aluminium et de benzène est nécessaire pour la réaction et le rendement en acide α -phényl- β -benzoylpropionique est faible.

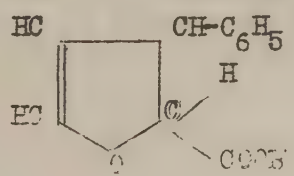
Une addition analogue se produit avec le toluène en donnant lieu à la formation d'acide α -tolyl- β -benzoylpropionique.

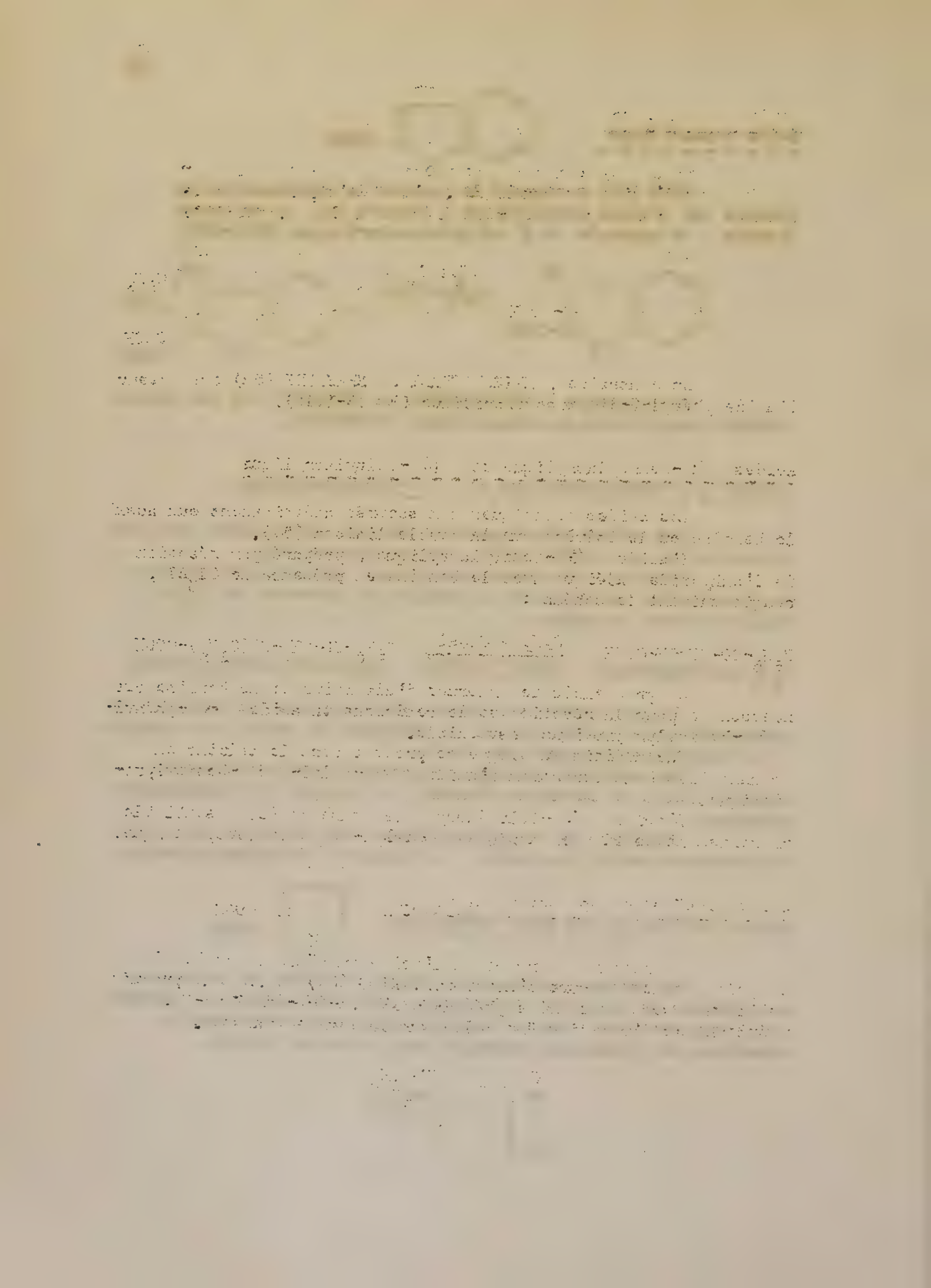
L'acide β -toluylacrylique donne de façon semblable un rendement de 20 % en acide α -tolyl- β toluylproprionique.

Acide furoïque et son ester méthylique

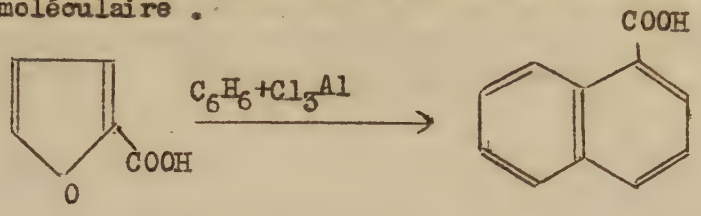


En mettant en réaction l'acide furoïque et le benzène en présence de chlorure d'aluminium, KING (53) obtint un produit qu'il suppose être l'acide phényl-3-dihydro-2-3-furoïque-2 , résultant de l'addition "normale" sur la double liaison .





Cependant GILMAN et ses collaborateurs (55) ont montré que le produit est en réalité l'acide α-naphtoïque. Il y a probablement addition intermédiaire en I-4 avec formation d'un composé endoxy, puis élimination du pont oxygène par déshydratation intramoléculaire.

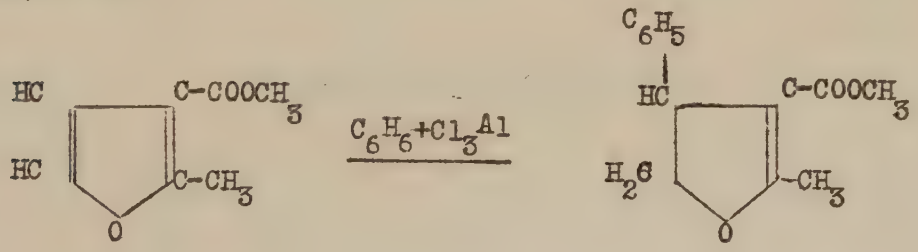


Le furoate de méthyle se comporte de la même façon.

Une réaction semblable (56) a lieu lorsqu'on substitue au benzène le chlorobenzène, le toluène ou l'anisole ; on obtient les acides α-naphtoïques correspondants, substitués en position 6.

2-méthyl-3-furoate de méthyle

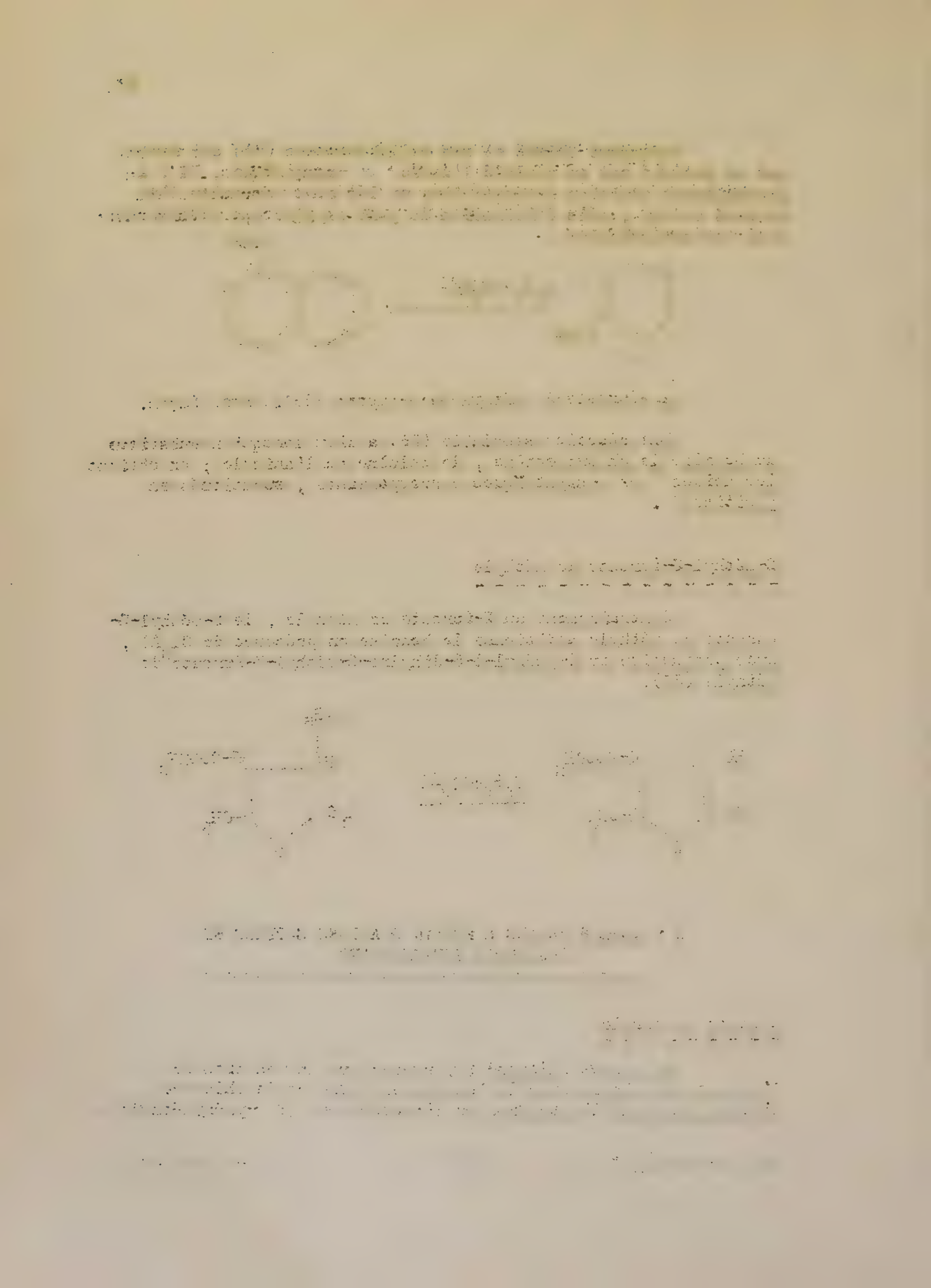
Contrairement au 2-furoate de méthyle, le 2-méthyl-3-furoate de méthyle additionne le benzène en présence de Cl_3Al, avec production du 4-phényl-4-5-dihydro-2-méthyl-3-furoate de méthyle (56).



B - ESTERS FORMES A PARTIR D'ACIDES SATURES ET d'ALCOOLS ETHYLENIQUES

Acétate de vinyle

Un brevet allemand (2) revendique la réaction de l'acétate de vinyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium pour l'obtention de l'acétate de β-phényléthyle.



Des produits de condensation seraient obtenus d'une façon analogue à partir des esters vinyliques et des phénols (57)

Acétate d'undécènyle

D'après FOURNEAU et BARANGER (32), cet ester réagit avec le cyanure de benzyle en produisant le 4-(ω -acétoxyundécyl)-phénylacétonitrile $NC-CH_2-C_6H_4-(CH_2)^{11}-OCOCH_3$

Acétate d'oléyle

Pour synthétiser l'alcool phénylstéarique , on a condensé l'acétate d'oléyle avec le benzène en présence de Cl_3Al (58) . L'acétate phénylstéarique est préparé en ajoutant progressivement 80 g d'acétate d'oléyle en solution benzènique à 34,5 g de Cl_3Al imbibé de benzène , en élevant peu à peu la température jusqu'à 65° et en la maintenant ainsi pendant vingt heures . On utilise au total 200 g de benzène .

Par saponification , on obtient un rendement de 50 % en alcool phénylstéarique , calculé sur l'acétate d'oléyle initialement mis en oeuvre .

PREMIERE PARTIE

CONDENSATIONS d'ESTERS γ-ETHYLENIQUES AVEC LES COMPOSES AROMATIQUES

A - MECANISME DE LA REACTION

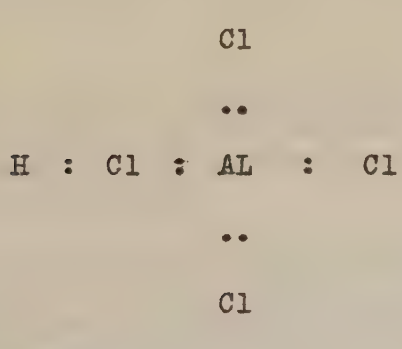
La condensation des composés aromatiques sur les esters allylacétiques se traduit par l'équation générale :

$$Ar-H + CH_2=CH-CH_2-CH(R)-COOC_2H_5 \xrightarrow{Cl_3Al} Ar-CH(CH_3)-CH_2-CH(R)-COOC_2H_5$$

Mais ce schéma ne nous enne guère de renseignements sur le mécanisme de la réaction , qui n'est d'ailleurs pas encore entièrement élucidé .

On a souvent expliqué l'addition des dérivés du benzène sur les composés non saturés en présence de chlorure d'aluminium en supposant qu'il y a une addition intermédiaire d'acide chlorhydrique (formé par action de l'humidité sur le catalyseur) sur la double liaison , puis condensation du produit halogéné saturé résultant avec le composé aromatique , par réaction normale de FRIEDEL et CRAFTS .

Actuellement , on tend plutôt à admettre avec IPATIEFF (59) et Ch. A. THOMAS (I) que l'acide chlorhydrique s'unit, non pas au composé éthylènique , mais au catalyseur lui-même , en formant un acide tétrachloroaluminique , Cl_4AlH , encore hypothétique , analogue au composé Cl_4AlNa qui , lui , est un catalyseur bien connu . Cet acide tétrachloroaluminique aurait la structure électronique suivante :



qui est celle d'un acide très fortement ionisable en :

$$H^+ \qquad \text{et} \qquad \left[\begin{array}{c} Cl \\ \cdot\cdot \\ Cl : Al : Cl \\ \cdot\cdot \\ Cl \end{array}\right]^-$$

C'est le proton très réactif ainsi formé qui serait capable de polariser le composé éthylènique et probablement aussi d'activer le noyau aromatique .

Cette théorie a l'avantage de rapprocher les réactions catalysées par le chlorure d'aluminium de celles catalysées par les acides forts . Nous pouvons noter à l'appui de cette comparaison que des condensations d'hydrocarbures aromatiques sur des acides éthylèniques ont été réalisées au moyen de l'acide sulfurique concentré (60) ou de l'acide fluorhydrique anhydre (I9) .

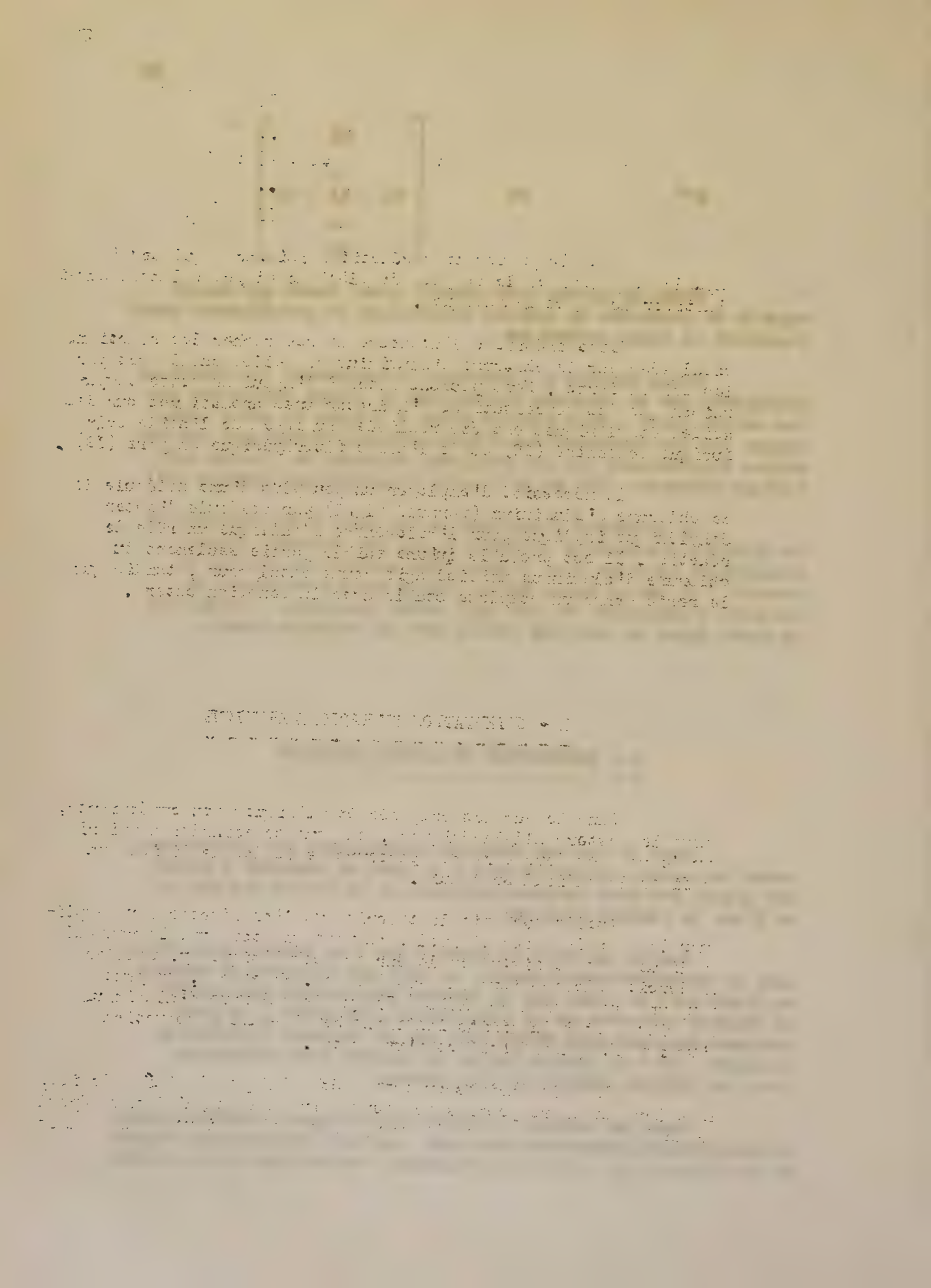
La nécessité d'employer un peu plus d'une molécule de de chlorure d'aluminium (formulé Cl_3Al) par molécule d'ester éthylénique implique pour l'halogénure métallique un rôle de réactif . Il est probable qu'une faible partie seulement du chlorure d'aluminium utilisé agit comme catalyseur , tandis que le reste donne un complexe stable avec la fonction ester .

B - ORIENTATION DU RADICAL ARYLIQUE

Dans le cas des composés éthylèniques non symétriques, comme les esters allylacétiques , on peut se demander a priori sur lequel des deux carbones porteurs de la double liaison va se fixer le radical arylique .

Quelle que soit la théorie que l'on admette pour expliquer le mécanisme réactionnel , on voit que toujours le radical arylique doit se fixer sur le carbone éthylènique qui possède la densité électronique la plus faible . En effet , on peut toujours supposer avec PRINS (6I) que le chlorure d'aluminium polarise , et à la limite ionise le benzène avec production d'un ion phényle négatif et d'un proton.

Dans les acides ou esters éthylèniques à chaîne droite, la polarisation respective des deux carbones éthylèniques dépend de la distance qui sépare le groupement carboxylique de la double



liaison . L'effet inductif du groupement carboxylique , très sensible sur les acides α -éthyléniques , ne doit plus entrer en ligne de compte avec les esters ou acides γ -éthylèniques , car on sait qu'il diminue très rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du groupement qui le provoque .

On peut donc prévoir que , dans le cas des esters allylacétiques $CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$, l'addition du radical Ar- se fera , non pas sur le carbone éthylènique le plus éloigné du groupement carboxyle , mais , comme dans le cas du propylène , sur le carbone éthylènique le plus substitué (carbone γ).

$$H_2\overset{\delta^-}{C}=\overset{\delta^+}{C}H-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$$

Cette hypothèse est confirmée par les travaux de SCHJANBERG (62) , qui a montré que l'addition de l'acide chlorhydrique sur l'acide allylacétique (pentène-4-oïque) donne uniquement l'acide chloro-4-pentanoïque $CH_3-CHCl-CH_2CH_2-COOH$.

Une autre confirmation est apportée par le travail de M.M. COLONGE et PICHAT (63), qui , en condensant le benzène sur l'allylacétone , ont observé exclusivement la formation de phényl-5-hexanone-2 .

$$C_6H_6 + CH_2=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3 \xrightarrow{Cl_3Al} C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2CH_2-CO-CH_3$$

Les résultats que nous avons obtenus en faisant réagir les esters des acides alcoyl-2-pentène-4-oïques avec les composés aromatiques fournissent la vérification expérimentale de notre supposition.

Pour déterminer la place du radical aryle sur la chaîne aliphatique de nos produits , nous les avons comparés à un certain nombre d'acides ou esters valériques, γ- ou δ -arylés , déjà signalés dans la littérature .

Le tableau I de la page 34 montre que , pour tous les corps que nous avons trouvés décrits , les constantes de nos produits sont en bon accord avec celles des composés arylés en position 4 et se différencient nettement de celles des acides ou esters valériques arylés en position 5 .

Nous avons donné une autre preuve de la constitution des esters et acides arylvalériques préparés en cyclisant les acides en α -tétralones , comme nous le verrons dans la deuxième partie . Si nous avions eu affaire à des aryl-5-pentanoïques , nous aurions obtenu des benzosubérones .

- T A B L E A U I -

Composé	Isomère 5	Isomère 5 4	Produit préparé
Acide phényl-pentanoïque	Cristallisé F= 59° (64) E_{I3}=I77-I78°(65); E_{30}=I90-4°(66)	Liquide E_{I2}=I65° (67) E_{I4}=I69-I70°(68)	E_{23} = I87-I88°
Phényl-pentanoate d'éthyle	E_{II}=I50°(69)	Forme l- : E_{I}=II2°(70)	E_{I7} = I47-I48°
Acide éthyl-2-phényl-pentanoïque	E_{I4}=I89-I9[illegible]°(7I) E_{I8}=I93-I96°(72)	Inconnu	E_{22} = I89-I90°
Ethyl-2-phényl-pentanoate d'éthyle	Forme d- : E_{23-25} = I62-I65°(73)	Inconnu	E_{25} = I60-I6I°
Acide p-tolyl-pentanoïque	Solide F= 7I-73° $E_{0,I}$ = I46-I48°(74)	$E_{0,5}$=I55°(75); E_{9}=I73-I74°(76) E_{I4}=I80°(77)	E_{7}= I70-I7I°
p-tolyl-pentanoate d'éthyle	Inconnu	E_{I9}=I57°(77)	E_{I6} = I56°
Acide méthyl-2-p-tolyl-pentanoïque	Inconnu	$E_{7,5}$=I76°(78)	E_{7}= I7I°

N-B : Les nombres entre parenthèses renvoient aux références p: I2I

- TABLEAU II -

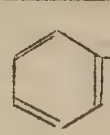
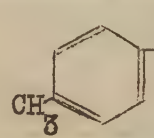
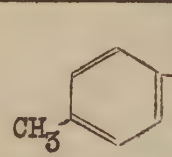
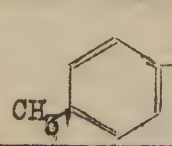
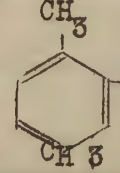
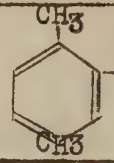
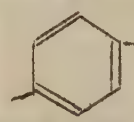
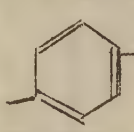
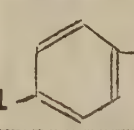
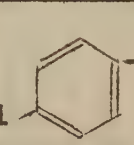
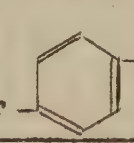
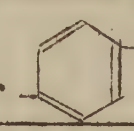
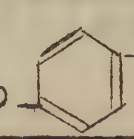
Composé Aromatique	Ester γ-éthylénique	Produit de la Réaction	R %
Benzène	Allylacétate d'éthyle	 Phényl-4-pentanoate d'éthyle	80
Benzène	Ethylallylacétate d'éthyle	Ethyl-2-phényl-4-pentanoate d'éthyle	88
Benzène	Allylmalonate d'éthyle	Pas de produit de condensation	-
Benzène	Méthylallylmalonate d'éthyle	Pas de produit de condensation	-
Toluène	Allylacétate d'éthyle	 p-tolyl-4-pentanoate d'éthyle	87
Toluène	Méthylallylacétate d'éthyle	 méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoate d'éthyle	88
Toluène	Ethylallylacétate d'éthyle	 éthyl-2-p.tolyl-4-pentanoate d'éthyle	92
p;Xylène	Méthylallylacétate d'éthyle	 méthyl-2-(diméthyl-2'5'-phényl)-4-pentanoate d'éthyle	82

TABLEAU II (Suite)

p.Xylène	Ethylallylacétate d'éthyle	 ETHYL-2-(diméthyl-2'-5'-Phényl)-4-pentanoate d'éthyle	85
Fluorobenzène	Allylacétate d'éthyle	 Fluorophényl-4-pentanoate d'éthyle	70
Fluorobenzène	Méthylallylacétate d'éthyle	 Méthyl-2- Fluorophényl-4-pentanoate d'éthyle	71
Chlorobenzène	Allylacétate d'éthyle	 Chlorophényl-4-pentanoate d'éthyle	86
Chlorobenzène	Méthylallylacétate d'éthyle	 Méthyl-2-chlorophényl-4-pentanoate d'éthyle	85
Bromobenzène	Allylacétate d'éthyle	 Bromophényl-4-pentanoate d'éthyle	64
Bromobenzène	Méthylallylacétate d'éthyle	 Méthyl-2-Bromophényl-4-Pentanoate d'éthyle	63
Anisole	Allylacétate d'éthyle	 p,méthoxyphényl-4-pentanoate d'éthyle	21
Anisole	Allylmalonate d'éthyle	(p,méthoxyphényl-2-propyl)-malonate d'éthyle	31

Enfin , la troisième partie de notre étude nous a permis de préparer avec de bons rendements à partir des α - tétralones des hydrocarbures naphtalèniques de constitution certaine . La synthèse de ces carbures implique nécessairement au départ une addition du composé aromatique sur le carbone γ de l'ester éthylénique .

Le tableau II résume les condensations effectuées .

C— INFLUENCE DES SUBSTITUANTS PORTES PAR LE NOYAU AROMATIQUE

Cas du toluène

Dans les condensations avec les esters γ-éthylèniques, nous avons constaté que le toluène montre une plus grande réactivité que le benzène . Cette observation qui a été faite maintes fois s'explique facilement : la substitution aromatique par réaction de FRIEDEL et CRAFTS se classe parmi les réactions électrophiliques , et de ce fait est favorisée par la présence sur le noyau de groupements qui , comme un méthyle , repoussent les électrons .

D'autre part , nous avons montré par oxydation permanganique que la soudure se fait essentiellement en para du groupement méthyle nucléaire . En toute rigueur , nous ne pouvons pas conclure de nos essais que l'isomère para se forme seul, mais nous pouvons néanmoins affirmer que , si un autre isomère de position (l'ortho vraisemblablement) prend naissance simultanément , c'est dans une proportion inférieure à 4 % .

Cas du p-xylène

Au point de vue réactivité , cet hydrocarbure se situe entre le benzène et le toluène . Il ne peut donner lieu à aucune isomérie de position .

Cas des dérivés monohalogénés du benzène

Le fluorobenzène , le chlorobenzène et le bromobenzène , condensés avec les esters γ -éthylèniques , donnent tous les trois un mélange d'esters aryl-4-valériques isomères , halogénés en positions ortho et para . Nous avons éprouvé certaines difficultés à mettre en évidence ces isomères et nous n'avons pas pu les séparer . D'après les résultats exposés dans la deuxième

partie (page 75), il semblerait que la condensation du chlorobenzène avec l'allylacétate d'éthyle fournit au moins 85 % de dérivé para .

L'oxydation permanganique conduit à des acides benzoïques ortho- et para-halogénés , assez difficiles à séparer .

D'une façon générale , les rendements en produits de condensation sont plus faibles avec les dérivés halogénés du benzène qu'avec le benzène lui-même . Le Bromobenzène se montre le moins réactif . De plus , sous l'action du chlorure d'aluminium et bien que la température ne soit pas très élevée (30-35°) , le bromobenzène subit partiellement une déshalogénation , avec formation de benzène et d'un mélange d'ortho- et de para-dibromobenzènes , ces deux isomères étant en quantités à peu près équivalentes .

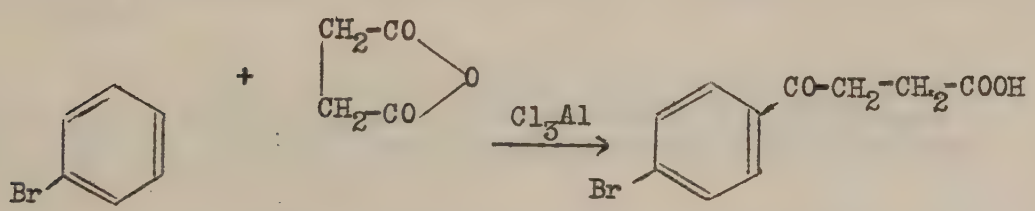
$$2\ C_6H_5Br \xrightarrow{Cl_3Al} C_6H_4Br_2 + C_6H_6$$

Cette réaction secondaire n'affecte d'ailleurs guère plus de I % du bromobenzène mis en oeuvre .

Remarquons que J.CORSE (79), qui a condensé l'oxyde de mésityle avec les dérivés halogénés du benzène sous l'influence du chlorure d'aluminium , a obtenu , suivant la nature de l'halogène , des rendements comparables aux nôtres . Mais cet auteur indique que la fixation se fait uniquement en para de l'atome d'halogène , sans en apporter de preuve.

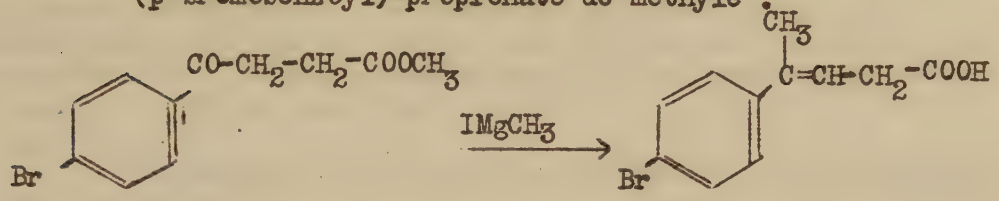
Nous avons essayé de faire la synthèse de l'acide p-bromophényl-4-pentanoïque par une voie ne laissant aucun doute sur la position de l'halogène . Cette synthèse comporte les étapes suivantes :

I) Condensation de l'anhydride succinique avec le bromobenzène , en présence de Cl_3Al , selon FIESER et SELIGMAN (80)



2) Estérification de l'acide β-(p-bromobenzoyl)-propionique obtenu, par l'alcool méthylique.

3) Action de l'iodure de méthylmagnésium sur le β-(p-bromobenzoyl)-propionate de méthyle.



Nous avons ainsi obtenu directement l'acide -p-bromophényl-4-pentène-3-oïque.

4) Hydrogénation de l'acide non saturé.

Le sel de sodium de l'acide éthylènique a été soumis à l'hydrogénation sur nickel Raney. Malheureusement, nous avons constaté que la double liaison n'était pas seule à s'hydrogéner. L'atome de brome du noyau est détaché, si bien que l'on obtient l'acide phényl-4-pentanoïque, identique à celui qui a été préparé à partir du produit de condensation de l'allylacétate d'éthyle et du benzène.

Cas de l'anisole

Ce composé réagit mal avec l'allylacétate d'éthyle en présence de chlorure d'aluminium, et le rendement de condensation qui est faible (21 %) n'a pas pu être amélioré malgré des conditions réactionnelles variées.

Ce manque de réactivité de l'anisole vis-à-vis des composés γ-éthylèniques a déjà été mis en évidence par M.M. COLONGE et PICHAT (63), dans des essais de condensation anisole-allylacétone.

Par contre, il est curieux de constater que l'anisole réagit relativement mieux avec l'allylmalonate d'éthyle (rendement : 31 %), alors que tous nos essais de fixation du benzène sur ce diester ont échoué.

Nous avons vu dans la bibliographie que FOURNEAU et BARANGER (32) avaient déjà fait réagir l'allylmalonate d'éthyle sur l'anisole, et avaient obtenu avec un rendement de 30 % environ un méthoxyphénylpropylmalonate d'éthyle de constitution

non déterminée . La saponification de cet ester avait conduit les auteurs à un acide méthoxyphénylpropylmalonique , fondant à 144°5 et qui , décarboxylé par chauffage à 180° , donnait un acide méthoxyphénylvalérique fondant à 65° .

FOURNEAU et BARANGER ajoutent qu'en opérant sur l'acide allylacétique on obtient un rendement insignifiant en acide méthoxyphénylvalérique et que de plus l'acide ainsi préparé n'est pas cristallisé , ce qu'ils attribuent à l'existence d'un mélange d'isomères arylés en positions 4 et 5 .

En reprenant ce travail, nous avons fait les observations suivantes :

I) - Dans la condensation de l'allylmalonate d'éthyle avec l'anisole nous avons obtenu un rendement de 31 % avec un temps de réaction de 4 heures et une température de 50° , au lieu d'un temps de réaction de 12 jours à 30° , comme indiqué par les auteurs cités . Le rendement n'est pas augmenté si l'on prolonge davantage la durée de la réaction .

2) - Le (p-méthoxyphényl-2-propyl)-malonate d'éthyle ainsi obtenu a été saponifié par la potasse alcoolique et a conduit principalement à l'acide (p-méthoxyphényl-2-propyl)-malonique (F=144°). Mais il se fait en même temps une petite quantité d'ester acide . Nous avons constaté cette semi-saponification même après un chauffage à reflux de 4 heures .

3) - Cet ester acide se décarboxyle par chauffage à 180° et donne le p-méthoxyphényl-4-pentanoate d'éthyle .

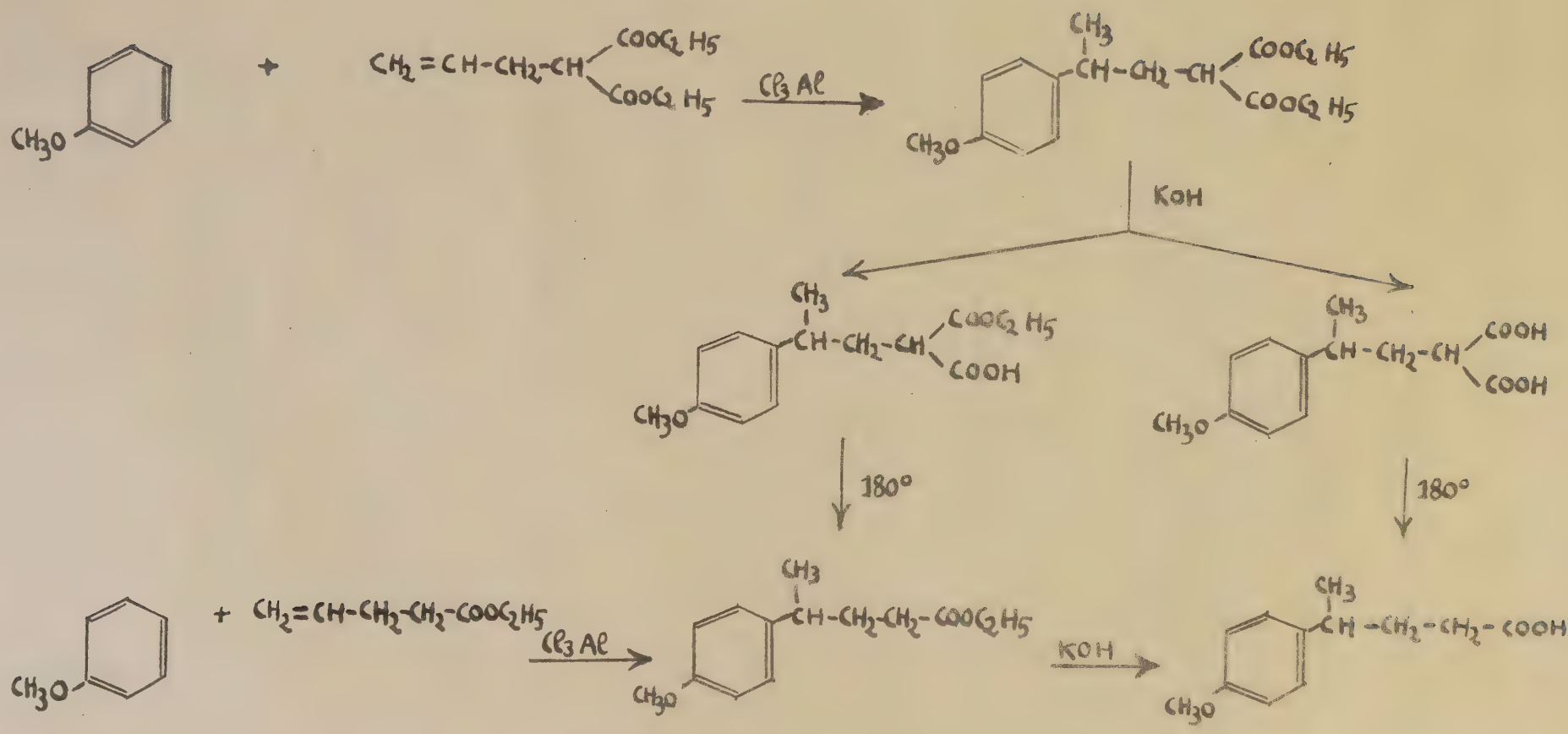
4) - Quant à l'acide (p-méthoxyphényl-2-propyl)-malonique , il subit lui aussi normalement la décarboxylation à 180° et donne l'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque .

5) - En condensant l'allylacétate d'éthyle avec l'anisole nous avons obtenu encore le p-méthoxyphényl-4-pentanoate d'éthyle , identique à celui préparé à partir de l'ester malonique acide correspondant .

6) - La saponification de cet ester a donné l'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque , cristallisé et fondant à 65° . Cet acide ne montre pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon provenant de la décarboxylation du diacide .

Le schéma de la page 41 résume ces expériences .

Schèma des condensations avec l'anisole



La constitution de nos produits a été déterminée grâce aux caractères suivants :

I) - Indice de saponification du p-méthoxyphényl-4-pentanoate d'éthyle : Trouvé : 235 ; calculé : 237 .

2) - Poids moléculaire de l'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque , déterminé par alcalimétrie : Trouvé : 208 ; calculé : 208 .

Ces deux essais nous montrent que , malgré la température relativement élevée utilisée pendant la condensation , il n'y a pas eu , comme on aurait pu le craindre , déméthylation du groupement méthoxy- sous l'influence du chlorure d'aluminium .

3) - L'oxydation permanganique de l'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque nous a donné l'acide anisique ou p-méthoxybenzoïque , fondant à I84° après recristallisation dans l'eau . Cette expérience confirme que le groupement méthoxy- a été respecté et établit que la condensation s'est faite en para du CH_3O- .

4) - Il s'agissait aussi de savoir si la fixation du radical p-méthoxyphényle s'était bien faite sur le carbone γ de l'ester éthylènique , comme dans le cas des autres composés aromatiques étudiés . Or, nous avons obtenu un acide p-méthoxyphénylvalérique fondant à 65° , tandis que l'isomère δ qui est bien connu fond à II4° . Nous avons donc affaire à l'acide γ-(p-méthoxyphényl)-valérique . Il faut signaler toutefois que sous ce nom a été décrit en I94I par van der ZANDEN (8I) un acide fondant à 39-40° .

D - PRODUITS DE LA REACTION

Les esters aryl-4-pentanoïques sont tous des liquides incolores , à odeur agréable , assez faible , mais renforcée cependant par la présence d'un atome d'halogène sur le noyau aromatique . Les résidus de distillation sont insignifiants , ce qui montre que , dans les conditions réactionnelles envisagées , la fixation de deux ou même trois molécules d'ester éthylènique sur un même noyau aromatique n'intervient pratiquement pas .

Par saponification des produits de condensation , on obtient facilement les acides aryl-4-pentanoïques correspondants,

sous forme d'huiles très visqueuses , ne cristallisant pas par refroidissement (à l'exception de l'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque) . Il est probable que dans le cas des acides halogénés , c'est la présence des deux isomères ortho et para qui empêche la cristallisation.

Ces acides n'ont pas pu être transformés en amides ou en sels de benzylammonium bien cristallisés . Par contre , les sels de S-benzylisothiouronium se font bien et présentent un point de fusion net .

.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

Allylacétate d'éthyle ou pentène-4-oate d'éthyle

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$$

1) Préparation de l'allylmalonate d'éthyle

Ce diester , qui a été obtenu pour la première fois par CONRAD et BISCHOFF (82) , est préparé avec un rendement de 72 % par action du chlorure d'allyle sur le malonate d'éthyle sodé . On recueille la fraction bouillant entre 103 et 115° sous 12 mm . Il se forme au cours de la réaction une petite quantité de diallylmalonate d'éthyle (E_{760} = 243° ; E_{12} = 118°) .

2) Préparation de l'acide allylacétique ou pentène-4-oïque .

420 g d'allylmalonate d'éthyle sont saponifiés à froid par agitation mécanique pendant 5 heures avec 220 cm^3 de lessive de soude à 36° Baumé et 220 cm^3 d'eau . Il reste une mince couche d'insaponifiables , constituée par du diallylmalonate d'éthyle , qu'on élimine par décantation . On chasse l'alcool formé au bain-marie sous pression réduite , et acidule par l'acide chlorhydrique . On extrait avec quatre portions de 100 cm^3 d'éther et évapore le solvant . L'acide allylmalonique cristallise par refroidissement .

Cet acide brut est décarboxylé par chauffage à 180° pendant trois heures , et l'acide allylacétique formé est distillé et recueilli entre 181 et 185° sous pression normale .

Rendement par rapport à l'allylmalonate d'éthyle : 64 % .

3) Estérification de l'acide allylacétique .

L'acide allylacétique est estérifié à froid , en système à deux phases , selon R. PAUL (83), pour éviter toute lactonisation .

On mélange une solution de 100 g d'acide allylacétique dans 100 g de benzène à une solution préalablement refroidie de 30 g d'acide sulfurique concentré dans 60 g d'alcool éthylique à 95° . On agite mécaniquement le tout pendant 24 heures . La couche benzènique est alors décantée , lavée au bicarbonate de soude à 10 % , séchée et distillée . L'allylacétate d'éthyle bout à 144-146° sous pression normale .

Rendement : 80 - 83 % .

Méthylallylacétate d'éthyle ou méthyl-2-pentène-4-oate d'éthyle

$$CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-COOC_2H_5$$

1) Préparation du méthylallylmalonate d'éthyle .

Cet ester malonique a été préparé pour la première fois par STAUDINGER et ses collaborateurs (84)

On fait réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'allylmalonate d'éthyle , préparé par action de l'éthylate de sodium en solution alcoolique sur l'allylmalonate d'éthyle .

On augmente le rendement d'une façon très appréciable en utilisant de l'alcool extra-sec (titrant au moins 99°9) , préparé à partir de l'alcool "absolu" commercial par déshydratation sur éthylate de magnésium , selon LUND et BJERRUM (85) .

Liquide incolore . E_{23} = 119-121° . Rendement : 70-73%

2) Préparation de l'acide méthylallylacétique ou méthyl-2-pentène-4-oïque .

On chauffe à reflux pendant 6 heures un mélange de 214 g de méthylallylmalonate d'éthyle , 220 cm^3 de lessive de

soude à 36° Baumé , 220 cm^3 d'eau et 2 g de Gardinol . On opère ensuite comme pour la préparation de l'acide allylacétique .

L'acide méthyl-2-pentène-4-oïque bout à 191-193°/748mm (86,87) .

Rendement à partir du méthylallylmalonate d'éthyle : 75 %

3) Estérification de l'acide méthylallylacétique

On suit le mode opératoire décrit pour l'estérification de l'acide allylacétique , mais on doit porter la durée d'agitation à 50 heures pour obtenir un rendement de 76 % . Au bout de 24 heures , le rendement d'estérification n'est que de 54 % .

Le méthylallylacétate d'éthyle est un liquide d'odeur agréable , distillant à 153-155° sous pression normale .

Ethylallylacétate d'éthyle ou éthyl-2-pentène-4-oate d'éthyle

$$CH_2=CH-CH_2-CH(C_2H_5)-COOC_2H_5$$

Nous avons utilisé un produit obtenu par LAGIER (88) en réalisant la coupure acide de l'éthylallylacétylacétate d'éthyle . E_{17} = 64-69° .

II- MODES OPERATOIRES GENERAUX UTILISES DANS LES CONDENSATIONS

Pour toutes les condensations réalisées , à l'exception de celles mettant en oeuvre l'anisole , nous avons suivi le mode opératoire général suivant :

Dans un ballon d'un litre à trois ouvertures , muni d'un agitateur mécanique , d'une gaine thermométrique et d'une boule à brome , on introduit I mole de composé aromatique et 0,24 mole de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé . On agite , et par la boule à brome on fait couler goutte à goutte 0,20 mole d'ester éthylènique . La température s'élève immédiatement , et on la maintient entre 30 et 35 ° en refroidissant par un bain à circulation d'eau froide . Le chlorure d'aluminium disparait bientôt complètement , tandis que se forme un complexe brun-rouge soluble dans l'excès de composé aromatique . On vérifie la fin de

la réaction en faisant une prise d'essai de I cm^3 que l'on hydrolyse sur 5 cm^3 d'eau et 0,3 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré . On décante la couche organique : elle ne doit plus décolorer l'eau de brome . Quand ce point est atteint (au bout de I heure I/2 à 2 heures), on hydrolyse toute la masse réactionnelle sur de la glace légèrement acidulée par HCl . On décante , on extrait la couche aqueuse avec 20 cm^3 du composé aromatique mis en réaction , réunit les couches organiques , lave à l'acide chlorhydrique dilué , puis au bicarbonate de soude à I0 % et enfin à l'eau , sèche sur sulfate de sodium anhydre , distille l'excès de composé aromatique à la colonne Hempel , et rectifie le résidu sous pression réduite .

III- CONDENSATIONS AVEC LE BENZENE

I) Benzène - Allylacétate d'éthyle

Réactifs : Allylacétate d'éthyle .... 49 g
Benzène ..... I70 cm^3
Chlorure d'aluminium ..... 62 g

On obtient 60 g de phényl-4-pentanoate d'éthyle , distillant à I47-I48°/I7 mm . Rendement : 76 % .

Phényl-4-pentanoate d'éthyle

$C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$

Liquide incolore .$E_{14} = I44°$; $D_4^{I8,5} = 0,992$; $n_D^{I8,5} = I,4930$

R.M. obs : 60,34 calc : 60,29 ; I.S. trouvé :270 ; calc : 272

Acide phényl-4-pentanoïque

$C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOH$

On chauffe à reflux pendant 3 heures un mélange de 60 g de phényl-4-pentanoate d'éthyle , 2I g de potasse en pastilles, et 300 cm^3 d'alcool à 95° . On vérifie la fin de la saponification en agitant une prise d'essai de I cm^3 avec I0 cm^3 d'eau : on n'observe qu'une seule phase . On distille alors à la colonne Hempel la plus grande partie de l'alcool , reprend le résidu par 200 cm^3 d'eau et déplace l'acide phényl-4-pentanoïque de son sel de potassium par l'acide chlorhydrique à 2I° Baumé . On extrait

à l'aide de deux fois 50 cm^3 de benzène , lave la couche benzènique à l'eau et sèche sur chlorure de calcium . On chasse le benzène à la colonne Hempel et distille le résidu sous pression réduite . L'acide passe en palier à 187-188°/28 mm . Ce point est en accord avec ceux donnés dans la littérature (63,67,68,70,89,90) Poids de l'acide obtenu : 47 g . Rendement: 90 %

Sel de S-benzylisothiouronium :

Dans un petit Erlenmeyer de 50 cm^3 on pèse 0,50 g d'acide phényl-4-pentanoïque . On ajoute 10 cm^3 d'eau distillée et on chauffe à 70-80° en agitant . On ajoute deux gouttes d'une solution alcoolique de phénolphtaléine et on neutralise exactement par une solution aqueuse de potasse environ N/2. On revient en milieu très faiblement acide par addition de deux gouttes d'acide chlorhydrique N/2 . On verse alors dans cette solution du sel alcalin de l'acide une solution de 2 g de chlorure de S-benzylisothiouronium dans 10 cm^3 d'eau distillée . Il y a immédiatement précipitation et prise en masse . On laisse reposer pendant trois heures , passe sur Buchner et lave le précipité à l'eau distillée . Poids du produit : 0,88 g (Rendement 91 %) . Après recristallisation dans un mélange benzène-éther de pétrole , le sel fond à 161° (fusion instantanée au bain de mercure).

2) Benzène - éthylallylacétate d'éthyle

Réactifs :

Ethylallylacétate d'éthyle	31 g
Benzène	100 cm^3
Chlorure d'aluminium	30 g

On obtient 41 g d'éthyl-2-phényl-4-pentanoate d'éthyle, bouillant à 160-161°/25 mm . Rendement : 88 % .

Ethyl-2-phényl-4-pentanoate d'éthyle

$$C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-CH(C_2H_5)-COOC_2H_5$$

Liquide incolore . $E_{20} = 153°$; $D_4^{24} = 0,967$; $n_D^{24} = 1,4831$;

I.S. trouvé : 236 ; calculé : 239

Acide éthyl-2-phényl-4-pentanoïque

$$C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-CH(C_2H_5)-COOH$$

85 g d'ester sont saponifiés par 28 g de potasse en solution dans 300 cm^3 d'alcool à 95° . On obtient 65 g d'acide

éthyl-2-phényl-4-pentanoïque , distillant à I89-I90° sous 22 mm. Rendement : 89,5 % .

Sel de S-benzylisothiuuronium : F= I27-I28° (Hg)

3) Essais de condensation benzène - allylmalonate d'éthyle

En suivant le mode opératoire général , on constate la formation d'un complexe huileux , verdâtre , insoluble dans le benzène et incapable de réagir sur lui . A l'hydrolyse , l'allylmalonate d'éthyle est régénéré .

Rappelons qu'EIJKMAN (23) n'a pas réussi non plus à condenser le benzène sur l'acide allylmalonique .

4) Essais de condensation

Benzène - méthylallylmalonate d'éthyle

Afin de vérifier si ce n'était pas la présence d'un hydrogène acide dans l'allylmalonate d'éthyle qui empêchait la réaction de cet ester avec le benzène, nous avons essayé de condenser le méthylallylmalonate d'éthyle avec le benzène . Nous avons toujours constaté la formation d'un complexe insoluble dans l'hydrocarbure aromatique et régénérant l'ester malonique à l'hydrolyse .

IV - CONDENSATIONS AVEC LE TOLUENE

I) Toluène -allylacétate d'éthyle

Réactifs : Allylacétate d'éthyle ..... 55 g
Toluène ..... 200 g
Chlorure d'aluminium ..... 70 g

On obtient 82 g de p-tolyl-4-pentanoate d'éthyle , bouillant à I56-I57°/I7 mm . La littérature indique : E_{I9} =I57° (77)
Rendement : 87,8 % .

p-tolyl-4-pentanoate d'éthyle

$CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$

$E_{17} = 157°$; $D_4^{18,5} = 0,988$; $n_D^{18,5} = 1,4944$;

R.M. obs : 64,87 calc : 64,90 ; I.S. trouvé : 255 calc : 254,2

Acide p-tolyl-4-pentanoïque

$CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOH$

77 g d'ester sont traités par une solution de 26 g de potasse en pastilles dans 260 cm^3 d'alcool. On obtient 62 g d'acide p-tolyl-4-pentanoïque, distillant à 170-171°/7 mm, point en accord avec ceux donnés dans la littérature (75,76,77,91) Rendement : 92 %.

Sel de S-benzylisothiouronium : F= 156°(Hg)

Oxydation permanganique :

5 g d'acide sont dissous dans 10 cm^3 de soude à 15 %. On ajoute 250 cm^3 d'eau et 10 cm^3 de lessive de soude à 36 ° Baumé, et on chauffe à reflux au bain de sable. On introduit en deux fois 50 g de permanganate de potassium. Après huit heures de chauffage, on détruit le léger excès de MnO_4K par addition de quelques gouttes d'alcool. On filtre le liquide encore chaud et lave le précipité de MnO_2 avec trois fois 60 cm^3 d'eau chaude. On réunit les eaux de lavage au premier filtrat et concentre jusqu'à 100 cm^3. Après refroidissement, on acidule par HCl. On sépare ainsi 1,35 g d'acide téréphtalique (rendement : 31 %), caractérisé sous forme de son ester diméthylique fondant à 139-140° après recristallisation dans l'alcool méthylique.

Après séparation de l'acide téréphtalique, 1 cm^3 de la solution est mis à bouillir pendant cinq minutes avec 2 cm^3 d'acide sulfurique concentré et 0,1 g de résorcine. La masse réactionnelle est versée dans 25 cm^3 d'eau et alcalinisée par la soude. On obtient une coloration rose, mais pas de fluorescéine.

Un essai témoin est fait sur une prise d'essai de 1 cm^3 d'une solution de 0,05 g d'anhydride o-phtalique dans 100 cm^3 d'eau. On obtient une intense fluorescence verte, qui persiste après dilution de dix fois par l'eau.

Conclusion : la condensation de l'allylacétate d'éthyle avec le toluène donne essentiellement le dérivé para. S'il se forme du

dérivé ortho , c'est certainement en quantité inférieure à 4 %

2) Toluène - méthylallylacétate d'éthyle

Réactifs :
Méthylallylacétate d'éthyle .....45 g
Toluène ..... I40 g
Chlorure d'aluminium ..... 5I g

On obtient 65 g de méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoate d'éthyle distillant à I60°/20 mm . Rendement : 88 % .

Méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoate d'éthyle

$CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_2H_5$

$E_{I8} = I58°$; $D_4^{I8,5} = 0,974$; $n_D^{I8,5} = I,4899$;

R.M. obs : 69,4 calc : 69,5 ; I.S. trouvé: 240 calculé : 239,3 .

Acide méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque

$CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-COOH$

La saponification de 47 g d'ester par une solution de 25 g de potasse en pastilles dans 250 cm^3 d'alcool donne 37 g d'acide méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque, distillant à I5I°/3 mm (I7I°/7 mm) . Rendement : 89,5 %.

Cet acide a été déjà préparé en I948 , par une voie tout à fait différente , par SUKH DEV (78) qui indique : $E_{7,5} = I76°$, et par RUZICKA et EHMANN (75) .

Oxydation permanganique :

5 g d'acide donnent I,23 g d'acide téréphtalique, caractérisé par son ester diméthylique (F=I39°).

Sel de S-benzylisothiouronium : F = I34-I35°

3) Toluène - éthylallylacétate d'éthyle

Réactifs :
Ethylallylacétate d'éthyle .....32 g
Toluène .....I00 cm^3
Chlorure d'aluminium .....35 g

On obtient 47 g d'éthyl-2-p-tolyl-4-pentanoate d'éthyle, distillant à I64-I65°/I9 mm . Rendement : 92,5 % .

Ethyl-2-p-tolyl-4-pentanoate d'éthyle

$CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH(C_2H_5)-COOC_2H_5$

E_{19} = I64-I65° ; D_4^{24} = 0,966 ; n_D^{24} = I,4862 ;

I.S. trouvé : 224 calculé : 225,8 .

Acide éthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque

$CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH(C_2H_5)-COOH$

80 g d'ester , 24 g de potasse en pastilles et 250 cm^3 d'alcool à 95° , chauffés à reflux pendant trois heures , conduisent après traitement habituel à 64 g d'acide éthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque, passant en palier à I93-I94°/I8 mm.
Rendement : 90 % .

Sel de S-benzylisothiouronium : F = I24-I25°(Hg)

Oxydation permanganique :

On chauffe à reflux au bain de sable pendant I0 heures une solution de 5 g d'acide éthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque dans 250 cm^3 d'eau et I5 cm^3 de lessive de soude à 36° Baumé . On ajoute par petites portions 60 g de permanganate de potassium . Après traitement habituel , on obtient I,0 g d'acide téréphtalique (rendement : 27 %) caractérisé par son ester diméthylique(F=I39°) La recherche de l'acide o-phtalique est négative .

V - CONDENSATIONS AVEC LE PARA-XYLENE

I) p-xylène - méthylallylacétate d'éthyle

Réactifs :
- Méthylallylacétate d'éthyle.....45 g
- p-xylène ..... I68 g
- Chlorure d'aluminium ..... 5I g

On obtient 64 g de méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-

pentanoate d'éthyle , passant en palier à I70°/23 mm.
Rendement : 8I,6 %

Méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoate d'éthyle

$(CH_3)^2:C_6H_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_2H_5$

E_{I6}=I63° ; $D_4^{I8,5}$ =0,9727 ; $n_D^{I8,5}$ = I,493I ;

R.M. obs : 74,I calc: 74,I ; I.S. trouvé : 226 calc : 225,8

Acide méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque

$(CH_3)^2:C_6H_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-COOH$

La saponification de 55 g d'ester par I7 g de potasse et 200 cm^3 d'alcool donne 44,5 g d'acide méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque , distillant à I65-I66°/5 mm.
Rendement : 9I %

Sel de S-benzylisothiouronium: F = I32° (Hg)

2) p-xylène-éthylallylacétate d'éthyle

Réactifs : Ethylallylacétate d'éthyle ..... 32 g
p-xylène ..... II0 g
Chlorure d'aluminium ..... 35 g

Durée de l'addition de l'ester : 2I minutes .
Durée totale de l'agitation : 2h30

On obtient 47 g d'éthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoate d'éthyle bouillant à I73-I74°/20 mm.
Rendement : 87,5 % .

Ethyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoate d'éthyle

$(CH_3)^2-C_6H_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(C_2H_5)-COOC_2H_5$

E_{I8} = I7I-I72° ; D_4^{24} : 0,968 ; n_D^{24} = I,4895 ;

I.S. trouvé : 2I2,5 calculé : 2I3,8 .

Acide éthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque

$(CH_3)^2-C_6H_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(C_2H_5)-COOH$

80 g d'ester sont chauffés pendant trois heures avec une solution de 23 g de KOH en pastilles dans 250 cm^3 d'alcool. Après traitement habituel, on obtient 66 g d'acide éthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque. E_{23} = 205-206°. Rendement : 92,3 %.

Sel de S-benzylisothiouronium : F= 123° (Hg)

VI - CONDENSATIONS AVEC LE FLUOROBENZENE

I) Fluorobenzène - allylacétate d'éthyle

Réactifs :
- Allylacétate d'éthyle ..... 64 g
- Fluorobenzène ..... 240 g
- Chlorure d'aluminium ..... 80 g

Après traitement habituel, on récupère 182 g de fluorobenzène, 11 g d'allylacétate d'éthyle, et obtient 79 g de fluorophényl-4-pentanoate d'éthyle, passant à 145-146°/16 mm. Rendement : 70,5 %

Fluorophényl-4-pentanoates d'éthyle

$F-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$

Mélange d'isomères ortho et para..

E_{16} = 145-146° ; $D_4^{18,5}$ = 1,061 ; $n_D^{18,5}$ = 1,4808 ;

R.M. obs : 60,07 ; calc : 60,17 ; I.S. trouvé : 252 calc :250

Acides fluorophényl-4-pentanoïques

$F-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOH$

On chauffe à reflux pendant 3 heures 30 un mélange de 70 g d'ester, 23 g de potasse et 250 cm^3 d'alcool. On obtient finalement 51 g d'acides fluorophényl-4-pentanoïques (isomères ortho et para) distillant à 148°/2,5 mm.
Rendement : 83,5 %.

Oxydation permanganique

3 g d'acides sont dissous dans 200 cm^3 d'eau et I5 cm^3 de soude à 36° Baumé . On chauffe au bain de sable pendant huit heures tout en ajoutant par petites portions 30 g de permanganate de potassium . Après traitement habituel , on précipite 0,92 g d'un acide , qui , après deux recristallisations dans l'eau , fond à I83 ° (fusion instantanée au bloc Maquenne) : c'est l'acide p-fluorobenzoïque .

Par extraction des eaux-mères à l'éther , on obtient 0,I5 g d'un acide , qui , après recristallisation dans l'eau, fond à I20° (fusion instantanée au bloc Maquenne) : c'est l'acide o-fluorobenzoïque .

Conclusion : Si l'on admet que l'oxydation se fait avec le même rendement pour les deux isomères , on peut dire que l'acide fluorophényl-4-pentanoïque obtenu est un mélange contenant environ 86 % de dérivé para et I4 % d'ortho .

2) Fluorobenzène - méthylallylacétate d'éthyle

Réactifs :

Méthylallylacétate d'éthyle	22g
Fluorobenzène	70g
Chlorure d'aluminium	25g

On obtient 26 g de méthyl-2-fluorophényl-4-pentanoates d'éthyle , distillant à I5I-I52°/23 mm.
Rendement : 70,5 % .

Méthyl-2-fluorophényl-4-pentanoates d'éthyle

$F\text{-}C_6H_4\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOC_2H_5$

Mélange d'isomères ortho et para .

$E_{22} = I50°$; $D_4^{2I} = I,040$; $n_D^{2I} = I,4756$;

R.M. obs : 64,5 calc: 64,8 (I) ; I.S. trouvé : 235 calc: 235,2

(I) Nous avons pris pour incrément de F aromatique la valeur de 0,997 donnée par SCHIEMANN (92) .

Acides méthyl-2-fluorophényl-4-pentanoïques

$F\text{-}C_6H_4\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH$

On obtient 54 g d'un mélange d'acides méthyl-2-(p-fluorophényl)-4-pentanoïque et méthyl-2-(o-fluorophényl)-4-pentanoïque, distillant à 155°/5 mm, en saponifiant 70 g d'esters par 25 g de KOH et 250 cm^3 d'alcool.
Rendement : 87,5 %

VII - CONDENSATIONS AVEC LE CHLOROBENZENE

I) Chlorobenzène - allylacétate d'éthyle

Réactifs :

Allylacétate d'éthyle	54 g
Chlorobenzène	240 g
Chlorure d'aluminium	68 g

On obtient 88 g de chlorophényl-4-valérates d'éthyle, distillant à 170-173°/19 mm.
Rendement : 86,6 %

Chlorophényl-4-pentanoates d'éthyle

$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5$

Le mélange d'esters ortho- et para-chlorés obtenu est un liquide d'odeur agréable, possédant les caractéristiques suivantes :

E_{19} = 170-173° $D_4^{18,5}$ = 1,099 ; $n_D^{18,5}$ = 1,5068 ;

R.M. obs : 65,10 calc : 65,16 ; L.S trouvé : 233 calc : 232,5

Acides chlorophényl-4-pentanoïques

$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$

En saponifiant 67 g du mélange d'esters précédent par 21 g de potasse et 250 cm^3 d'alcool, on obtient 51 g d'un mélange d'acides ortho- et para- chlorophényl-4-pentanoïques, bouillant à 160-161°/2 mm.
Rendement : 86,5 %

Oxydation permanganique :

Nous avons fait des essais variés d'oxydation permanganique et sulfochromique . Nous avons toujours obtenu un mélange d'acides chlorobenzoïques , parmi lesquels nous avons pu séparer assez facilement l'acide p-chlorobenzoïque F= 241° (Maquenne). P.M. trouvé : 157 calculé : 156,5 . Il n'en va pas de même pour l'acide o-chlorobenzoïque . Finalement , le mode opératoire suivant nous a permis d'isoler cet acide à l'état pur :

On chauffe à reflux pendant 8 heures un mélange de 5,9 g d'acides chlorophényl-4-pentanoïques, 10 g de potasse en pastilles, 200 cm^3 d'eau et 40 g de permanganate de potassium ajouté par petites portions . Après traitement habituel , on obtient 2,3 g de produit d'oxydation brut (F = 140-170°). On le redissout dans la quantité juste suffisante de soude diluée, et ajoute seulement la moitié du volume d'acide chlorhydrique nécessaire à la reprécipitation complète de l'acide organique . On précipite ainsi une fraction fondant vers 180° et contenant des sels minéraux . Une recristallisation dans l'alcool additionné d'un peu d'éther donne l'acide p-chlorobenzoïque pur (F = 242°) . On poursuit sur le reste du produit les précipitations fractionnées , combinées à des recristallisations dans l'éther de pétrole . On isole finalement 0,03 g d'acide orthochlorobenzoïque pur , fondant à 141°. P.M.: trouvé : 158 ; calculé : 156,5 . On ne trouve pas d'acide métachlorobenzoïque .

2) Chlorobenzène - méthylallylacétate d'éthyle

Réactifs :

Méthylallylacétate d'éthyle	22 g
Chlorobenzène	81 g
Chlorure d'aluminium	25 g

On obtient 34 g de produit de condensation, distillant à 162-163°/13 mm .
Rendement : 85 % .

Méthyl-2-chlorophényl-4-pentanoates d'éthyle

$$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOC_2H_5$$

Le mélange des deux isomères ortho- et para-chlorés obtenu dans la condensation précédente présente les caractéristiques suivantes :

$E_{18} = 169°$; $D_4^{19,5} : 1,077$; $n_D^{19,5} = 1,5009$;

I.S. trouvé : 219 calculé : 220

Acides méthyl-2-chlorophényl-4-pentanoïques

$Cl-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-COOH$

6 g de potasse, 100 cm^3 d'alcool à 95° et 21 g du mélange des deux esters isomères donnent , après chauffage de 3 heures , 16,5 g d'acides méthyl-2-chlorophényl-4-pentanoïques, ortho et para. E_{20} : 200° .
Rendement : 88,3 % .

VIII - CONDENSATIONS AVEC LE BROMOBENZENE

I) Bromobenzène -allylacétate d'éthyle

Réactifs :

Allylacétate d'éthyle	58 g
Bromobenzène	356 g
Chlorure d'aluminium	73 g

Nous avons constaté à la distillation la présence dans les produits de réaction de p-dibromobenzène (E_{17} = 97° F = 89° poids : 2,1 g) et d'o-dibromobenzène (E_{17} = 102° F =-2° poids : 2,0 g) . Cette déshalogénation du bromobenzène sous l'influence du chlorure d'aluminium a été signalée dès 1882 par von DUMREICHNER (93), et plus récemment par M.M. COLONGE et ROCHAS (94) . Elle semble être passée souvent inaperçue .

On obtient ensuite 83 g de bromophényl-4-valérates d'éthyle (mélange d'isomères ortho et para), distillant à 178-179°/17 mm.
Rendement : 64,2 % .

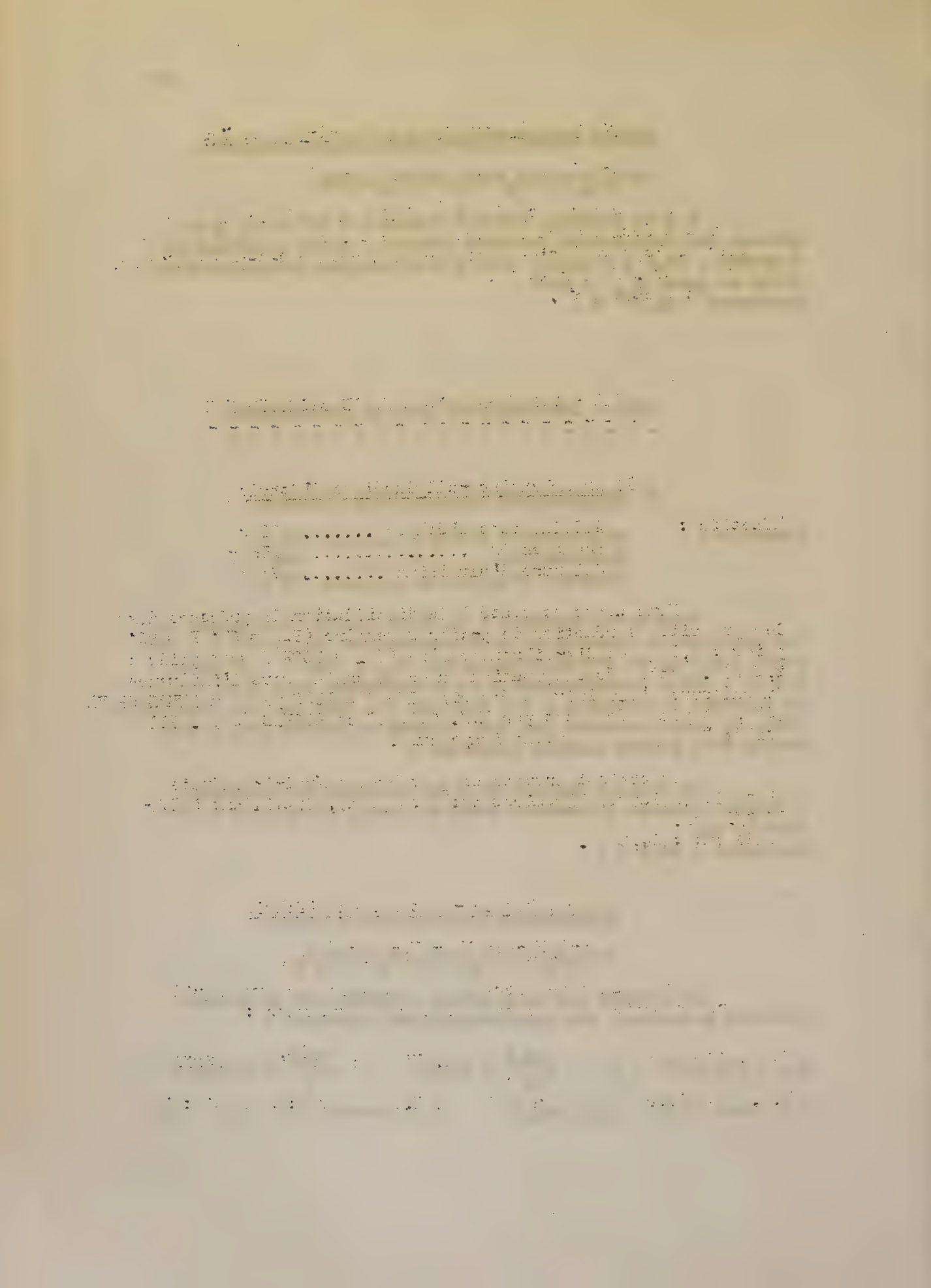
Bromophényl-4-pentanoates d'éthyle

$Br-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$

Le mélange des deux esters isomères est un liquide incolore présentant les caractéristiques suivantes :

E_{17} : 178-179° ; $D_4^{18,5}$ = 1,272 ; $n_D^{18,5}$ = 1,5219 ;

R.M. obs: 68,32 calc :68,06 ; I.S. trouvé :198 calc: 196,5



Acides bromophényl-4-pentanoïques

$Br-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOH$

70g du mélange d'esters ortho- et para-bromés sont traités par 19 g de potasse en pastilles et 250 cm^3 d'éthanol à 95° . On obtient 52 g d'acides bromophényl-4-pentanoïques, distillant à 182°/5 mm.
Rendement : 82,5 % .

Oxydation permanganique :

5 g d'acides bromophényl-4-valériques, 350 cm^3 d'eau, 5 g de potasse et 35 g de permanganate de potassium sont chauffés à reflux pendant 14 heures . Après traitement habituel , on obtient 2,1 g d'acides bromobenzoïques (P.M. trouvé : 200 calculé: 201), fondant à 180-185° . Une suite de recristallisations dans le benzène permet d'isoler 0,1 g d'acide p-bromobenzoïque pur , fondant à 253° (Maquenne) et commençant à se sublimer vers 140° . Nous n'avons pas pu isoler l'acide o-bromobenzoïque à l'état pur .

2) Bromobenzène - méthylallylacétate d'éthyle

Réactifs :

Méthylallylacétate d'éthyle	55,5 g
Bromobenzène	310 g
Chlorure d'aluminium	68 g

On observe encore la formation d'une très faible quantité de dibromobenzènes .

On obtient 74 g de méthyl-2-bromophényl-4-pentanoates d'éthyle , distillant à 172-173°/13 mm.
Rendement : 63,4 %

Méthyl-2-bromophényl-4-pentanoates d'éthyle

$Br-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_2H_5$

Le mélange d'isomères ortho et para que l'on obtient dans la condensation présente les caractéristiques suivantes :

$E_{13} = 172-173°$; $D_4^{18,5} = 1,242$; $n_D^{18,5} = 1,5158$

R.M. obs : 72,70 calc: 72,67 ; I.S. trouvé: 187 calc: 187,5

Acides méthyl-2-bromophényl-4-pentanoïques

$Br-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-COOH$

6I g du mélange d'esters ortho- et para-bromés, I8 g de potasse et 230 cm^3 d'alcool sont chauffés à reflux pendant 3h30. On obtient 48 g d'acides méthyl-2-bromophényl-4-pentanoïques, distillant à I92-I93°/9 mm.
Rendement: 85,8 %.

3) Essai de synthèse de l'acide p-bromophényl-4-pentanoïque

a) Condensation de l'anhydride succinique avec le bromobenzène

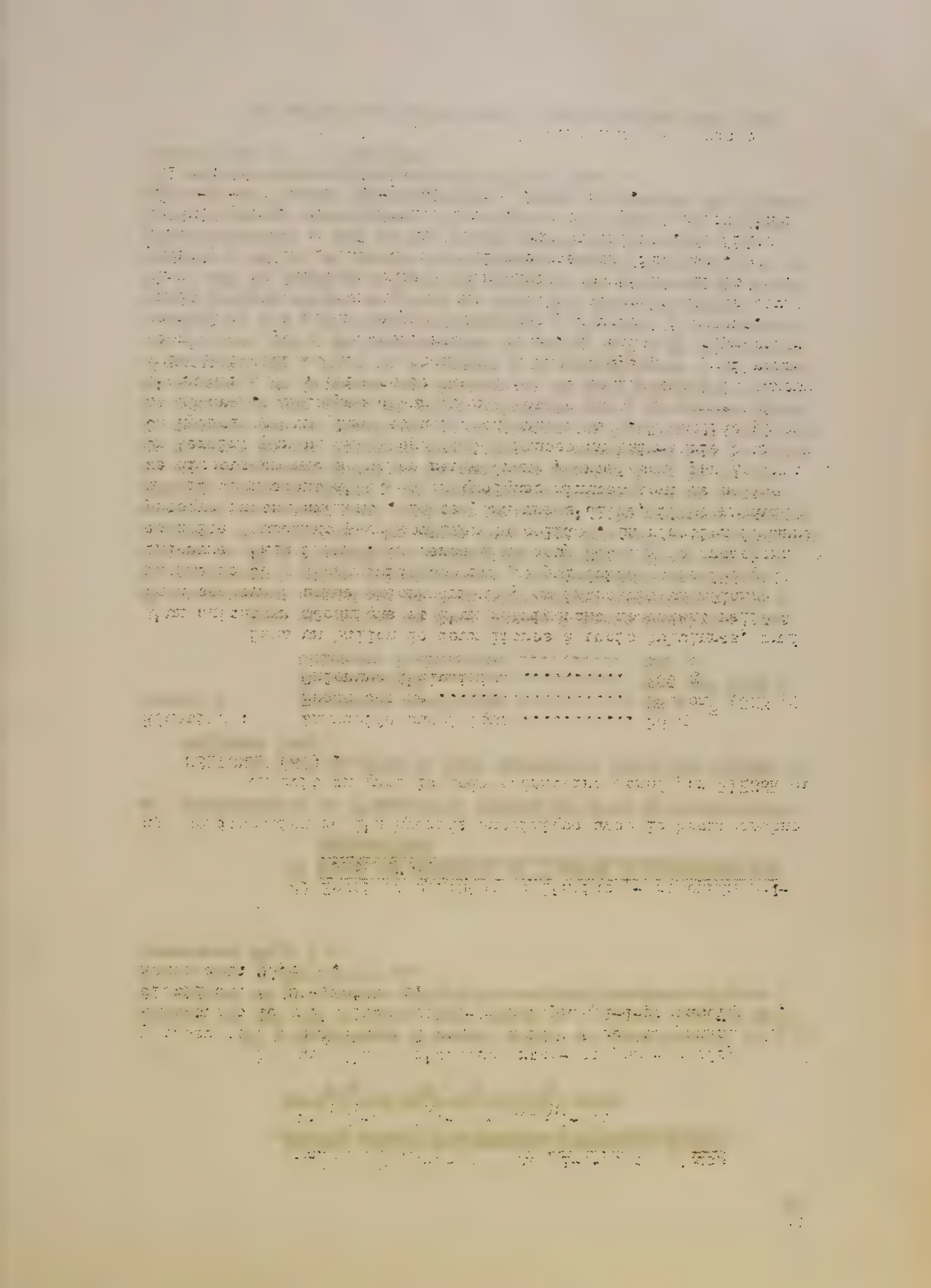
On suit en gros le mode opératoire donné par FIESER et SELIGMAN (80).

Réactifs :

Anhydride succinique	93 g
Bromobenzène	350 cm^3 (523 g)
Chlorure d'aluminium	255 g

Dans un ballon de deux litres à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant relié à un absorbeur à acide chlorhydrique, on introduit un mélange intime de 93 g d'anhydride succinique pulvérisé et de 255 g de chlorure d'aluminium. On verse d'un coup 350 cm^3 de bromobenzène et agite doucement pour mouiller le solide. La réaction démarre presque instantanément. La température s'élève, il se produit un vif dégagement d'HCl et en quelques minutes tout le solide se dissout en une solution rouge franc, brunissant par la suite. On termine par un chauffage de 45 minutes au bain-marie bouillant. On hydrolyse sur glace et acide chlorhydrique. Un solide pâteux se sépare. On le passe sur Buchner et le lave plusieurs fois à l'eau acidulée. Puis on le soumet à un entraînement à la vapeur qui élimine 294 g de bromobenzène en excès, 4,I g de p-dibromobenzène et 3,8 g d'orthodibromobenzène. L'acide β-(p-bromobenzoyl)-propionique se prend en masse par refroidissement. On le met en suspension dans une solution de carbonate de soude, chauffe à reflux et ajoute du carbonate jusqu'à alcalinité à la phénolphtaléine. Une partie solide reste non dissoute. On fait un second entraînement à la vapeur et filtre. Le filtrat, acidulé par l'acide chlorhydrique, donne un premier jet d'acide β-(p-bromobenzoyl)-propionique bien blanc.
Poids : I5I g F = I44-I45°.

La partie insoluble dans le carbonate de soude est



reprise par une solution de soude à 10 % et portée à l'ébullition pendant 15 minutes . On filtre, et natralise partiellement à l'acide acétique . Un solide jaune granuleux précipite . On filtre et acidule le filtrat par HCl . On obtient un deuxième jet d'acide , blanc, pesant 31 g et fondant à 143-144° .

Rendement global : 76,2 %

Une portion de 13 g d'acide β-(p-bromobenzoyl)-propionique est recristallisée dans 125 cm³ de benzène . On obtient des paillettes incolores , fondant à 147-148° (Tube de Thiele)

N-B : FIESER et SELIGMAN ont établi la constitution para de l'acide ainsi préparé, par oxydation permanganique .

b) Estérification de l'acide β-(p-bromobenzoyl)-propionique

On suit le mode opératoire décrit par KLOETZEL (89) pour l'estérification de l'acide β-benzoylpropionique .

On chauffe à reflux pendant 5 heures une solution de 169 g d'acide β-(p-bromobenzoyl)-propionique dans 350 cm³ de méthanol additionné de 21 cm³ d'acide sulfurique concentré. On distille ensuite la plus grande partie du méthanol en excès, reprend le résidu par 500 cm³ d'eau et extrait à l'éther . La solution éthérée est lavée trois fois avec 100 cm³ d'une solution de carbonate de soude à 10 % . Cette solution alcaline, acidulée par HCl, laisse déposer 8 g d'acide non estérifié . La solution éthérée est séchée sur sulfate de soude anhydre, et l'éther est évaporé . Le résidu se solidifie par refroidissement en grosses paillettes légèrement teintées en jaune .

Poids : 160 g F = 50-51° Rendement : 89,5 % .

Tout l'ester est recristallisé dans 650 cm³ d'éther de pétrole 35-65° et 100 cm³ de benzène . On obtient 130 g de produit bien blanc , fondant à 51-52° . Par évaporation du solvant on récupère 15 g de produit jaune, qui, recristallisé de nouveau, donne 13 g de produit blanc fondant au point indiqué .

β-(p-bromobenzoyl)-propionate de méthyle

$$Br-C_6H_4-CO-CH_2-CH_2-COOCH_3$$

Paillettes blanches. E_4 = 168-169° ; F = 51-52° ;
I.S. trouvé : 208 calculé : 206,6 ;

Semicarbazone : Aiguilles blanches très fines, s'enchevêtrant. F = 178° après recristallisation dans le méthanol.

c) Action de l'iodure de méthylmagnésium sur le β -(p-bromobenzoyl)-propionate de méthyle .

Le mode opératoire suivi est encore dérivé de celui donné par KLOETZEL (89) pour la préparation de l'acide phényl-4-pentène-3-oïque .

On prépare une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium à partir de 16,70 g de magnésium, 100 g d'iodure de méthyle et 330 cm^3 d'éther anhydre .

Le réactif magnésien est ajouté goutte à goutte sous agitation à une solution de 135 g de β -(p-bromobenzoyl)-propionate de méthyle dans 600 cm^3 d'éther anhydre . On maintient soigneusement la température à 0° pendant toute l'addition . Chaque goutte de réactif magnésien tombant dans la solution de l'ester cétonique provoque la formation d'un précipité blanc. A la fin de l'addition on maintient encore à 0° pendant 30 minutes , puis laisse revenir lentement à température ambiante . On termine par un chauffage à reflux de 3 heures . Le précipité se transforme en une masse très visqueuse qui rend l'agitation difficile .

On hydrolyse sur glace et acide chlorhydrique . L'hydrolyse de la pâte visqueuse insoluble dans l'éther est très lente . On obtient finalement une solution éthérée limpide , colorée en rouge . On la lave à l'eau , puis avec cinq fois 100 cm^3 d'une solution de carbonate de soude à 10 % . La couche éthérée se décolore partiellement , tandis que la solution de carbonate de soude jaunit .

La solution sodique est portée à l'ébullition pendant une heure sur charbon actif , ce qui la décolore à peu près complètement . On la refroidit par un bain de glace et, sous agitation , on l'acidule avec de l'acide chlorhydrique dilué , jusqu'à acidité au rouge Congo . On obtient ainsi un précipité blanc, très légèrement teinté en crème . Poids : 60 g ; F=80-81°. C'est l'acide p-bromophényl-4-pentène-3-oïque .
Rendement : 47,2 %

La solution éthérée donne après évaporation du solvant un résidu pesant 58 g . Par rectification sous pression réduite , on sépare une fraction principale passant à 168-169°/4 mm et pesant 30 g. Cette fraction cristallise par refroidissement : F = 51° . C'est du β -(p-bromobenzoyl)-propionate de méthyle non transformé . En effet , la saponification par la potasse alcoolique conduit à un acide cristallisé, fondant à 147° et ne présentant pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon d'acide pur.

Acide p-bromophényl-4-pentène-3-oïque

$$Br-C_6H_4-C(CH_3)=CH-CH_2-COOH$$

Après recristallisation dans l'éther de pétrole 55-70°, cet acide se présente sous forme d'une poudre cristalline fine, fondant à 82° . P.M. trouvé: 256 calculé :255 .

d) Hydrogénation de l'acide p-bromophényl-4-pentène-3-oïque

52 g d'acide p-bromophényl-4-pentène-3-oïque sont dissous dans une solution aqueuse de potasse à 5 % et hydrogénés à 65-70° sur 10 g de nickel Raney . L'absorption d'hydrogène est assez lente (850 cm^3 à l'heure) . La vitesse d'hydrogénation diminue assez brusquement après absorption de 4,77 litres (ramenés à 0°, 760 mm Hg) , ce qui correspond à peu près à la quantité d'hydrogène nécessaire pour saturer la double liaison. En arrêtant l'hydrogénation , on constate que la solution initiale s'est séparée en deux phases , dont l'une , organique, est la plus dense . Donc, au cours de l'hydrogénation, il y a eu libération d'acidité . Cette acidité ne peut provenir que de la formation d'acide bromhydrique . Effectivement , la solution aqueuse , après acidulation et extraction , contient une forte quantité d'ions Br^- , caractérisés par oxydation à l'eau de chlore et extraction du brome formé par le tétrachlorure de carbone .

Les acides précipités sont liquides . Par distillation, on obtient 17 g d'acide phényl-4-pentanoïque , distillant à 150-155°/4 mm, puis la température monte lentement et régulièrement à 190°/4 mm, sans qu'apparaisse de palier (fraction intermédiaire et mélange d'acides halogénés sur le noyau , éthylènique et saturé).

La fraction 150-155°/4 mm redistillée donne 11 g d'acide phényl-4-pentanoïque pur , distillant à 178°/16 mm.

IX - CONDENSATIONS AVEC L'ANISOLE

I) Anisole -allylacétate d'éthyle

Réactifs :

Allylacétate d'éthyle	30 g
Anisole	51 g
Chlorure d'aluminium	70 g
Sulfure de carbone	200 cm^3

Dans un ballon d'un litre à quatre tubulures, muni d'un agitateur mécanique , d'une boule à brome , d'une gaîne thermométrique et d'un réfrigérant ascendant , on introduit 200 cm^3 de sulfure de carbone et 70 g de chlorure d'aluminium . Par la boule à brome on fait couler assez lentement 51 g d'anisole . la température s'élève de 21 à 30° . Puis , toujours par la boule à brome , on fait tomber goutte à goutte 30 g d'allylacétate, d'éthyle . La température monte à 38° et il se forme un complexe vert foncé . On termine par un chauffage à reflux de 1heure 30 .

On obtient finalement 11,8 g de p-méthoxyphényl-4-pentanoate d'éthyle , bouillant à 173°/23 mm.
Rendement : 21,3 % .

Un chauffage plus prolongé n'améliore pas le rendement.

(p-méthoxyphényl)-4-pentanoate d'éthyle

$CH_3O-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$

E_{13} = 161° ; D_4^{18} = 1,048 ; n_D^{18} = 1, 5033 ;

R.M. obs : 66,60 calc : 66,55 ; I.S. trouvé : 235 calc:237

Acide (p-méthoxyphényl)-4-pentanoïque

$CH_3O-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOH$

On chauffe à reflux pendant trois heures un mélange de 5 g de l'ester précédent, 1,6 g de potasse et 25 cm^3 d'alcool . Après traitement habituel , on obtient 4, 35 g d'un résidu huileux qui cristallise par refroidissement .

Après recristallisation dans l'éther de pétrole 40-60°, on obtient 3,5 g d'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque, fondant à 65° . Ce point de fusion est en accord avec celui donné par FOURNEAU et BARANGER (32).

P.M. trouvé : 208 calculé : 208 ; E_{20} = 201° .

Oxydation permanganique :

3 g d'acide sont dissous dans 200 cm^3 d'eau et 10 g de potasse . On ajoute en deux fois 40 g de permanganate de potassium Après traitement habituel , on obtient 0,69 g d'acide anisique ou p-méthoxybenzoïque (rendement : 40 %) fondant à 184° après recristallisation dans l'eau . Ce point est en accord avec ceux donnés dans la littérature (95,96).

2) Anisole -allylmalonate d'éthyle

Réactifs :
Allylmalonate d'éthyle .....40 g
Anisole ..... 110 g
Chlorure d'aluminium ..... 170 g
Ether de pétrole ..... 250 cm^3

L'éther de pétrole 60-70° utilisé a préalablement été chauffé à reflux pendant deux heures sur chlorure d'aluminium .

On se sert de l'appareil décrit pour la condensation précédente . Dans le ballon (de deux litres) on introduit 250 cm^3 d'éther de pétrole et 170 g de chlorure d'aluminium pulvérisé . On ajoute ensuite lentement 110 g d'anisole . La température s'élève de 22 à 53° et il se forme un complexe insoluble dans l'éther de pétrole et se rassemblant en une couche inférieure brune . Quand la température est redescendue vers 40° , on ajoute goutte à goutte 40 g d'allylmalonate d'éthyle . Pendant toute l'addition , la température se maintient vers 45° . Chaque goutte d'allylmalonate d'éthyle qui tombe produit un trouble blanc . Si on laisse revenir à température ambiante , on voit apparaitre dans l'éther de pétrole de longues aiguilles incolores , constituées par un complexe chloroaluminique et réagissant vivement sur l'eau . On termine la réaction par un chauffage de trois heures à 50° . Après hydrolyse et traitements habituels , on récupère 92 g d'anisole et 23 g d'allylmalonate d'éthyle . On obtient en queue de distillation 19,5 g de (p-méthoxyphényl-2-propyl)-malonate d'éthyle distillant à 209-213°/20 mm .
Rendement : 31,6 %.

Une autre opération faite sur 120 g d'allylmalonate d'éthyle a donné 63 g de produit de condensation .
Rendement : 34,1 % .

(p-méthoxyphényl-2-propyl)-malonate d'éthyle

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(COOC_2H_5)^2$$

$E_4 = 177°$; $D_4^{18} = 1,088$; $n_D^{18} = 1,4946$;

R.M. obs : 82,49 calc : 82,06; I.S. trouvé : 365 calc : 363,6

Saponification du (p-méthoxyphényl-2-propyl)-malonate d'éthyle

On chauffe à reflux pendant quatre heures un mélange de 63 g de diester , 30 g de potasse et 250 cm^3 d'alcool . On distille ensuite la plus grande partie de l'alcool , reprend par 200 cm^3 d'eau et acidule par l'acide chlorhydrique . L'acide malonique est extrait avec trois portions de 100 cm^3 d'éther, et la solution éthérée, séchée puis évaporée, laisse un résidu

cristallisé en grande partie , mais contenant un peu d'un liquide huileux (ester acide) .

Une petite fraction de produit recristallisée dans le benzène donne l'acide (p-méthoxyphényl-2-propyl)-malonique pur, fondant à 144° . FOURNEAU et BARANGER indiquent : F = 144°5 .

Décarboxylation de l'acide (p-méthoxyphényl-2-propyl)-malonique

L'acide brut obtenu précédemment est décarboxylé par chauffage au bain d'huile à 180° pendant 2 heures . Le résidu ne cristallise pas par refroidissement . Il est rectifié sous vide de 15 mm . On obtient une fraction de tête passant de 165 à 192° et pesant 11 g . Puis de 192 à 196° passe l'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque , qui cristallise par refroidissement. Poids : 27 g ; F = 65 ° .

Ce produit ne montre pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon de l'acide obtenu par l'autre voie .

La fraction de tête est lavée avec 100 cm^3 d'une solution de soude à 5 % . Elle laisse un résidu insoluble qui est repris par l'éther . Après évaporation du solvant et rectification , on obtient 6 g d'un produit passant à 173-174°/23 mm : c'est du p-méthoxyphényl-4-pentanoate d'éthyle (I.S. trouvé : 233 et 235 calculé : 237) . Nous avons expliqué sa formation pages 40 et 41 .

Les deux essais d'indice de saponification donnent après acidulation par l'acide chlorhydrique et extraction à l'éther , l'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque , fondant à 65° après recristallisation dans l'éther de pétrole et ne présentant pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon provenant de la décarboxylation du diacide.

DEUXIEME PARTIE

CYCLISATION DES ARYL-4-PENTANOÏQUES EN α-TETRALONES

.....

A - GENERALITES

L'une des méthodes les plus employées pour accéder aux composés naphtalèniques consiste à cycliser en α-tétralones les acides du type γ-phénylbutyrique, plus ou moins substitués sur la chaîne aliphatique ou sur le noyau aromatique. Malheureusement, la synthèse de ces acides est très souvent laborieuse.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié une méthode de condensation relativement aisée qui nous a permis de préparer un certain nombre d'acides aryl-4-pentanoïques. Il était intéressant d'examiner quelles influences pouvaient avoir sur leur plus ou moins grande facilité de cyclisation en α-tétralones :

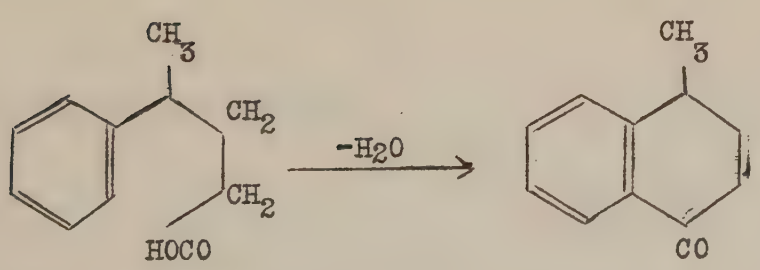
I) les substituants portés par la chaîne aliphatique ;
2) la nature et la place des substituants portés par le noyau aromatique.

De plus, la cyclisation de ces acides nous apporte une preuve de leur structure.

Deux méthodes générales sont utilisées pour effectuer la transformation des acides aliphatiques γ-arylés en α-tétralones :

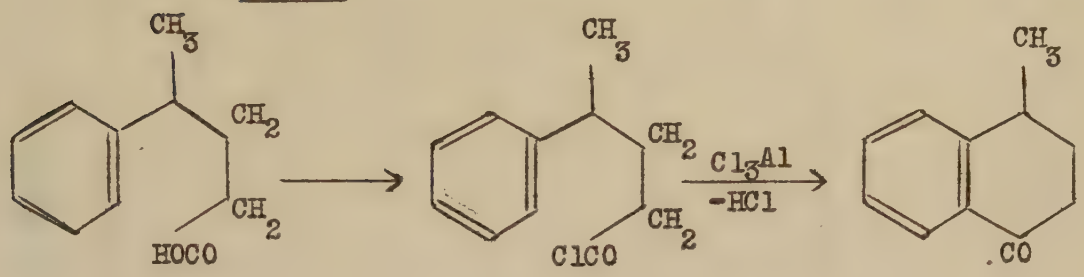
I) La cyclodéshydratation directe, sous l'action d'un agent déshydratant (acide sulfurique concentré, anhydride phosphorique, acide fluorhydrique anhydre, etc..)

Exemple :



2) La transformation de l'acide en son chlorure, suivie d'une réaction de FRIEDEL & CRAFTS intramoléculaire.

Exemple :

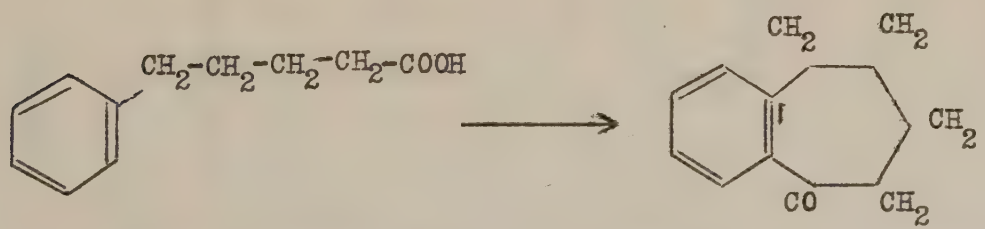


Nous avons eu recours à l'une et à l'autre de ces méthodes .

Le tableau III de la page 69 résume les cyclisations effectuées .

B - STRUCTURE DES PRODUITS DE CYCLISATION

Si au cours de la condensation des composés aromatiques sur les esters d'acides γ-éthylèniques la fixation du radical arylique s'était faite en δ du carboxyle , nous aurions obtenu des benzosubérones par cyclisation des acides . Très peu de représentants de cette classe de cétones sont connus . Néanmoins , le premier terme , la benzo-1-2-cycloheptanone-3 , est bien décrit dans la littérature et se différencie assez nettement de son isomère, la méthyl-4-tétralone-1.



Acide phényl-5-pentanoïque — Benzo-1-2-cycloheptanone-3

- T A B L E A U III -

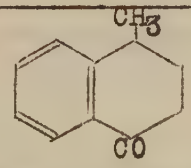
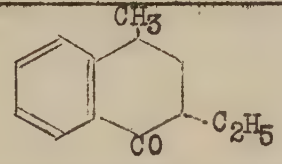
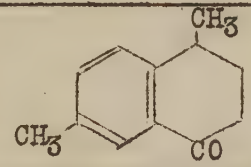
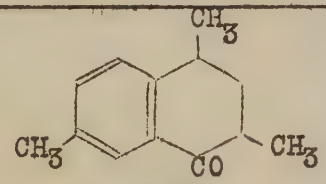
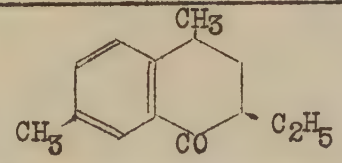
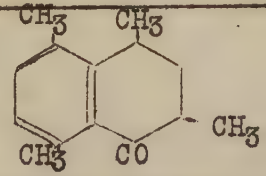
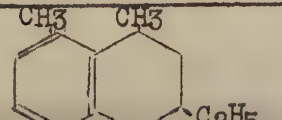
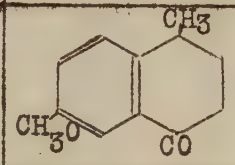
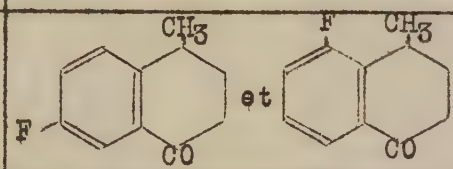
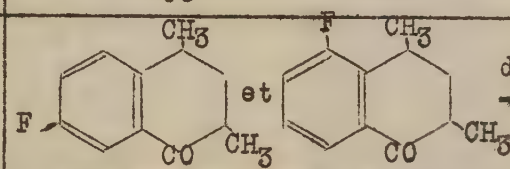
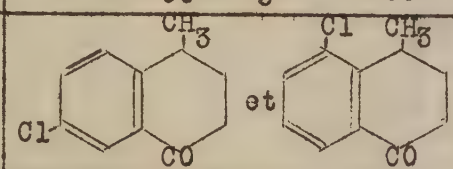
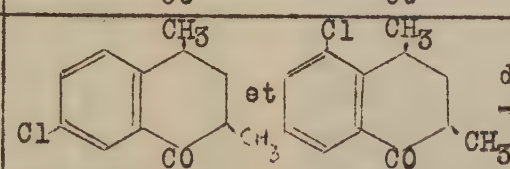
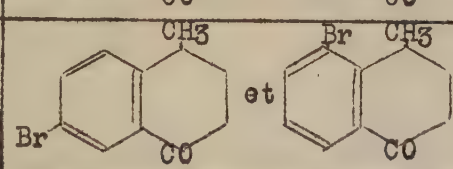
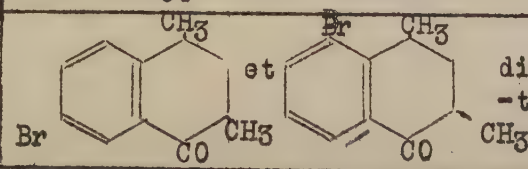
Acides - pentanoïques	- Tétralones	R %
phényl- 4 -	 méthyl-4-tétralone- I	73
éthyl-2-phényl-4-	 méthyl-4-éthyl-2-tétralone- I	84
p.tolyl-4-	 diméthyl-4-7-tétralone- I	68
méthyl-2-p-tolyl-4-	 triméthyl-2-4-7-tétralone- I	84
éthyl-2-p-tolyl-4-	 diméthyl-4-7-éthyl-2-tétralone-I	80
méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-	 tétraméthyl-2-4-5-8-tétralone-I	55
éthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-	 triméthyl-4-5-8-éthyl-2-tétralone-I	61

TABLEAU III (Suite)

Acides - pentanoïques	α - Tétralones	R %
p- méthoxyphényl-4-	 méthyl-4-méthoxy-7-tétralone-I	32,5
o- et p- fluorophényl-4-	 méthyl-4-fluoro-7 (et 5)- -tétralones-I	73,5
méthyl-2-(o-et p.fluorophényl)-4-	 diméthyl-2-4-fluoro-7(et5)- -tétralones-I	76,5
o- et p- chlorophényl-4-	 méthyl-4-chloro-7(et 5)- -tétralones-I	79
méthyl-2-(o-et p.chlorophényl)-4-	 diméthyl-2-4-chloro-7(et 5) -tétralones-I	78
o- et p. bromophényl-4-	 méthyl-4-bromo-7(et 5) -tétralones-I	75
méthyl-2-(o- et p.bromophényl)-4-	 diméthyl-2-4-bromo-7(et 5) -tétralones-I	78

N-B. Pour les acides halogénés, les rendements sont comptés à [illegible]

Le tableau IV permet de comparer les constantes du produit que nous avons obtenu par cyclisation de l'acide phényl-valérique avec celles de la benzosubérone et de la méthyl-4-tétralone-I

On voit que les constantes de ces composés sont assez voisines ; il en est de même pour les points de fusion des semicarbazones . Notons cependant que von BRAUN et WOLFF (97) qui ont fait l'épreuve du mélange sur les semicarbazones de la benzosubérone et de la méthyl-4-tétralone-I- ont observé une forte dépression du point de fusion du mélange qui s'établit à I86-I88° .

Afin d'être absolument sûrs de la constitution de la cétone que nous avons préparée , nous l'avons transformée en un autre dérivé cristallisé , par condensation avec l'isatine en milieu alcalin , suivant les indications de von BRAUN . La méthyl-4-tétralone-I conduit au "méthyl-4-tétrophan" ou acide méthyl-3-benzo-I-2-dihydro-3-4-acridine-carboxylique-I0 , fondant à 262° , tandis que la benzosubérone donne dans les mêmes conditions "l'homotétrophan" , qui fond à 294° . Or, nous avons obtenu un dérivé cristallisé fondant à 26I° (Bloc Maquenne) avec décomposition .

Nous avons donc bien affaire à la méthyl-4-tétralone-I seule .

Parmi les autres tétralones que nous avons préparées , deux sont déjà décrites dans la littérature : la diméthyl-4-7-tétralone-I et la triméthyl-2-4-7-tétralone-I . Bien que leurs densités et indices de réfraction ne soient pas indiqués, leurs points d'ébullition et les points de fusion de leurs dérivés cristallisés permettent la comparaison avec les cétones que nous avons obtenues . (Tableau V) .

Enfin , la transformation des cétones que nous avons synthétisées , en hydrocarbures naphtalèniques apporte une preuve décisive de leur constitution .

C - INFLUENCE DES SUBSTITUANTS PORTES PAR LA CHAINE ALIPHATIQUE

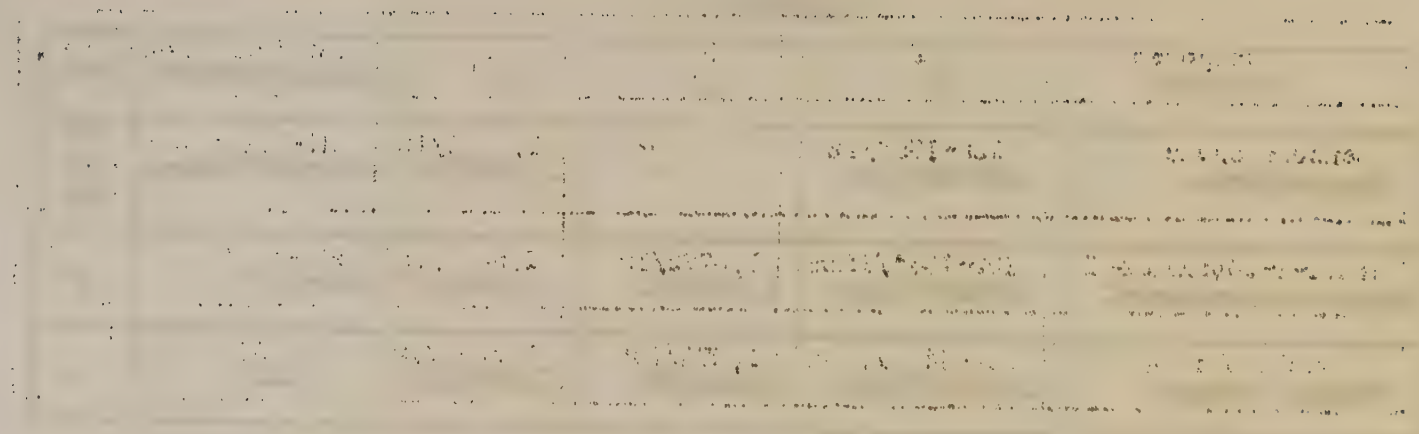
Comme l'avaient déjà remarqué MAYER & STAMM (68), la présence d'un groupement méthyle ou éthyle en α du carboxyle favorise la cyclodéshydratation . Ainsi , l'acide éthyl-2-phényl-4 pentanoïque se cyclise en méthyl-4-éthyl-2-tétralone-I avec un

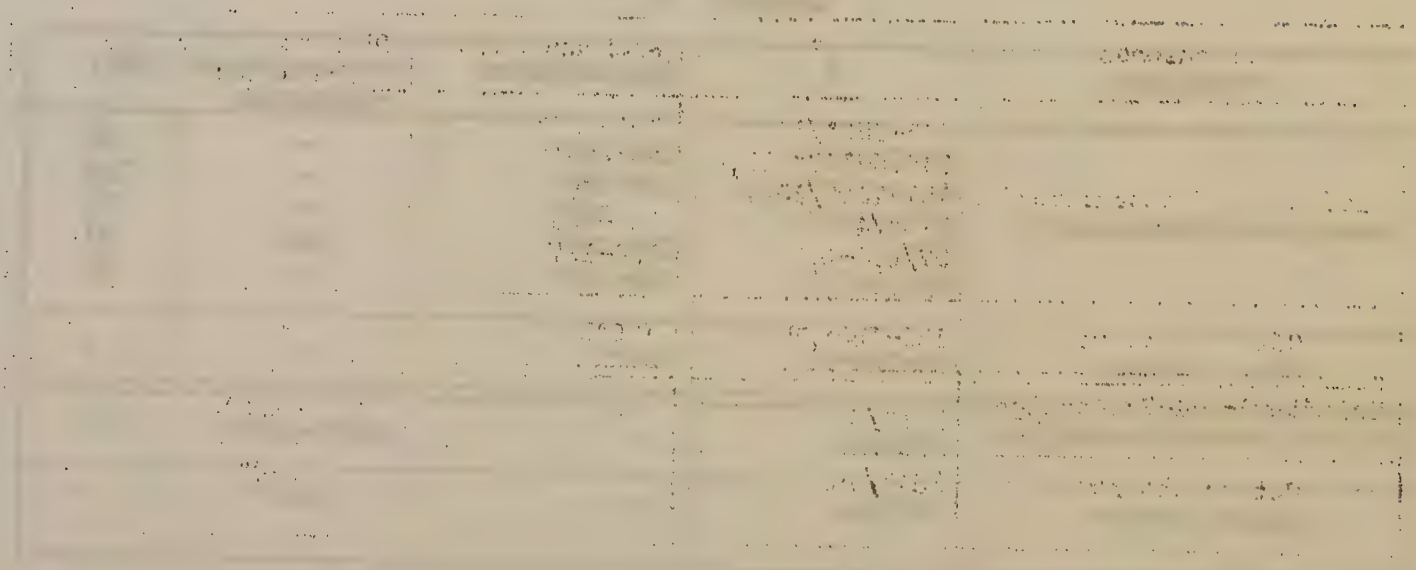
- TABLEAU IV -

Composés	E	D_4	n_D	F.Semicarbazone	Réf.
Benzosubérone	I38-I39°/I2	-	I,5650/I3°	2I9-220°(corr.)	98 99 I00
Méthyl-4-tétralone-I	I33-I34°/I2mm	I,0779/I9°	I,5620/I9°	209-2II°	97
Produit obtenu	I48-I49°/I8mm	I,074/I8°	I,5578/I8	2II°	-

- TABLEAU V -

Tétralones	E	Semicarbazone	Dinitrophényl-Hydrazone	Ref.
Diméthyl-4-7-tétralone-I	I45-I52°/I5 I46,5-I47°/II,5 I57-I60°/I5 II8°/4 97/0,4-0,5	I94-I95° I95-I96° I95° I95-I96° I96-I97°	- - - 244° -	68 I0I 75 9I 76
Cétone obtenue	I38-I39°/8	I96°5	-	-
Triméthyl-2-4-7-tétralone-I	I3I°/3mm	-	220°5-222°5	78
Cétone obtenue	I36°/6mm	-	220°	-





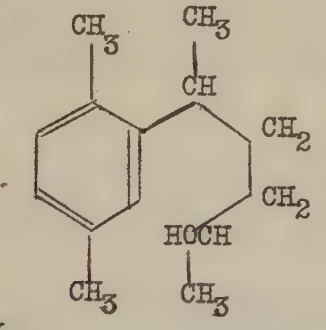
rendement de 84% , tandis que son homologue inférieur, l'acide phényl-4-pentanoïque ne donne la méthyl-4-tétralone-I qu'avec un rendement de 73 % . De même , l'acide p-tolyl-4-pentanoïque conduit à la diméthyl-4-7-tétralone-I avec un rendement de 68% , alors que la cyclisation de l'acide méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque , effectuée dans les mêmes conditions , permet d'obtenir la tétralone correspondante avec un rendement de 84 % .

D - INFLUENCE DES SUBSTITUANTS PORTES PAR LE NOYAU AROMATIQUE

a) groupements méthyles .

La cyclisation au moyen de l'acide sulfurique à 80% se fait bien et la présence d'un groupement méthyle en position para (4') ne semble pas avoir d'influence marquée sur le rendement .

Par contre , on remarque nettement sur le tableau III que les acides méthylés en position 5' sur le noyau benzènique se cyclisent moins facilement que les autres . M.M. COLONGE et PICHAT (63) ont fait une observation analogue sur la cyclodéshydratation d'alcools ayant une structure voisine , comme le (diméthyl-2'-5'-phényl)-5-hexanol-2 .



b) groupement méthoxy

KROLLPFEIFFER & SCHÄFFER (102) ont montré que sous l'action de l'acide sulfurique , l'acide γ-(p-méthoxyphényl)-butyrique ne se cyclise pas , mais donne seulement un acide sulfonique facilement soluble dans l'eau . Ils attribuent ce comportement à une activation du noyau aromatique par le groupement méthoxy . Par contre , une simple distillation sous vide du chlorure de l'acide γ-(p-méthoxyphényl)-butyrique a permis aux auteurs d'obtenir la méthoxy-7-tétralone-I .

Nous avons essayé d'appliquer ce procédé au chlorure de

l'acide (p-méthoxyphényl)-4-pentanoïque . Mais ce chlorure d'acide distille à I60-I68°/I5mm sans transformation .

La cyclisation sous l'influence du chlorure d'aluminium ne nous a donné la méthyl-4-méthoxy-7-tétralone-I qu'avec un rendement de I6 % .

Un essai de cyclisation directe de l'acide (p-méthoxyphényl)-4-pentanoïque par l'anhydride phosphorique , suivant une technique décrite par MITTER & KANTA DE (I03) , puis par RUZICKA & STERNBACH (I04) pour des composés voisins , nous a conduit à la méthoxytétralone avec un rendement de 32 % .

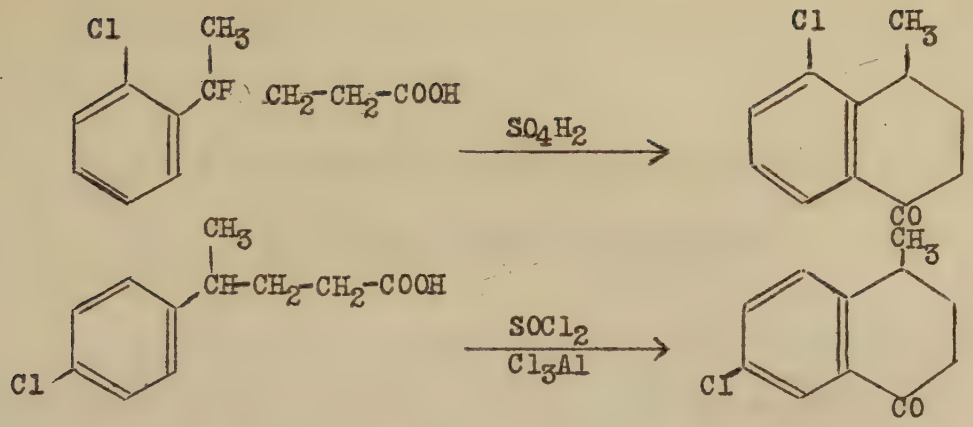
o) halogènes .

Nous avons vu dans la première partie que la condensation des esters allylacétiques avec les dérivés monohalogénés du benzène se fait à la fois en ortho et en para de l'atome d'halogène.

Si l'on soumet à la cyclisation par l'acide sulfurique à 80% le mélange des deux acides (ortho-et para-chlorophényl)-4-pentanoïques , on obtient , avec un rendement de I2% environ , une tétralone liquide qui distille à I73-I75°/22 mm et dont la semicarbazone fond à 250° . On récupère l'acide non transformé avec un rendement de 76 % . On fait alors son chlorure au moyen de $SOCl_2$ et on cyclise ce chlorure par $ClgAl$ dans le sulfure de carbone. On obtient ainsi , avec un rendement de 85 % , compté à partir du chlorure d'acide , une tétralone cristallisée , distillant à I76-I78°/25 mm et fondant à 60° . Sa semicarbazone fond à 2I0° .

Nous avons fait de nombreux essais d'oxydation permanganique ou acétochromique de ces deux tétralones , mais nous n'avons jamais pu isoler les acides chlorophtaliques attendus .

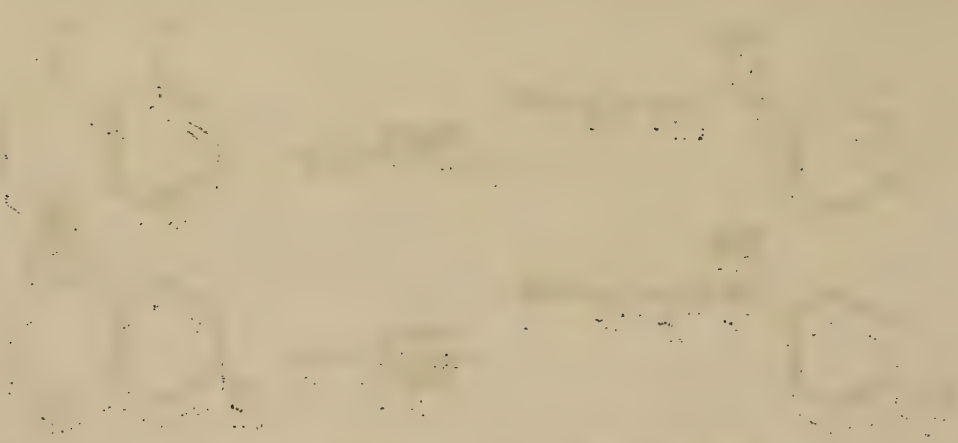
Néanmoins , si l'on tient compte du résultat de l'oxydation permanganique des acides chlorophényl-4-pentanoïques , qui a donné beaucoup d'acide p-chlorobenzoïque et peu d'ortho , il est logique d'admettre que la cétone obtenue par cyclisation à l'acide sulfurique est constituée essentiellement de méthyl-4-chloro-5-tétralone-I (résultant de la cyclisation de l'acide ortho-halogéné) tandis que l'autre est la méthyl-4-chloro-7-tétralone-I.



En faisant agir le chlorure de thionyle directement sur le mélange des deux acides chlorophényl-4-pentanoïques , et en cyclisant par le chlorure d'aluminium , on obtient un mélange liquide des deux tétralones, qui, après un repos de plusieurs mois, cristallise partiellement . On essore le produit complètement sur verre fritté et obtient ainsi 85 % de tétralone solide et I5 % de tétralone liquide , qui contient vraisemblablement un peu de solide en solution . Si l'on admet que par cette méthode la cyclisation se fait avec le même rendement pour les deux isomères on peut dire que la condensation de l'allylacétate d'éthyle avec le chlorobenzène donne au moins 85 % de dérivé para et au plus I5 % de dérivé ortho . On retrouve d'ailleurs sensiblement ces chiffres en calculant la proportion des isomères à partir de la quantité de tétralone liquide obtenue par cyclisation à l'acide sulfurique .

Pour les autres acides halogénés , nous avons seulement effectué la cyclisation par l'intermédiaire des chlorures d'acides et de Cl_3Al . Nous avons toujours obtenu un mélange liquide des deux tétralones isomères , sauf dans le cas des acides fluorophényl-4-pentanoïques . La cyclisation de ces acides nous a donné un produit liquide , qui a partiellement cristallisé après un long repos . Par essorage , nous avons séparé une portion solide (I/3 environ) , fondant à 69° , et une partie liquide, bouillant à I4I-I42°/20 mm . Bien que ces deux produits donnent des semicarbazones fondant toutes deux vers 229° et ne présentant pas de dépression du point de fusion par mélange , les résultats de l'oxydation permanganique des acides fluorophényl-4-pentanoïques obligent à les considérer comme deux isomères fluorés respectivement en position 7 et en position 5 .

Nous avons régénéré de sa semicarbazone la tétralone fluorée liquide . Elle a bientôt laissé déposer par refroidissement une quantité assez importante de cristaux de tétralone solide qui était restée en solution dans l'isomère liquide .



E - DESCRIPTION DES TETRALONES PREPAREES ET DE LEURS DERIVES CRISTALLISES

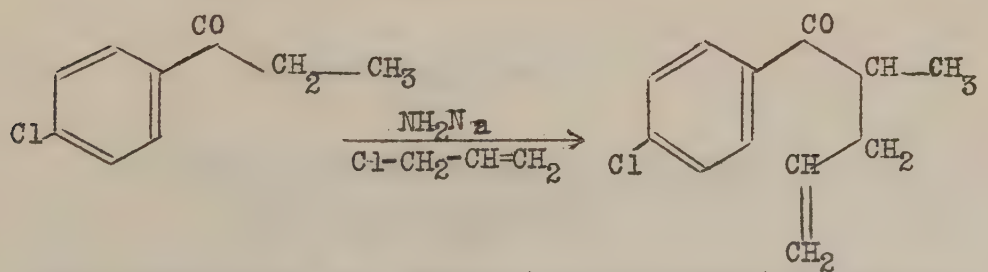
A l'exception de certaines tétralones halogénées, les polyalcoyltétralones que nous avons préparées se présentent comme des liquides incolores , à odeur caractéristique , mais faible . Elles jaunissent, puis brunissent à la longue sous l'action de l'air et de la lumière . Elles montrent toutes une nette exaltation de la réfraction moléculaire, due à la conjugaison de la double liaison C=O avec le noyau aromatique.

Celles qui ne sont pas substituées en α de la fonction cétone donnent une semicarbazone qui précipite immédiatement et quantitativement . Par contre , celles qui portent un groupement méthyle ou éthyle en position 2 réagissent assez difficilement avec le chlorhydrate de semicarbazide . Mais les dinitro-2-4-phénylhydrazones se font bien , sauf pourtant celles de la tétraméthyl-2-4-5-8-tétralone-I et de la triméthyl-4-5-8-éthyl-2-tétralone-I . Ces deux cétones ne réagissent ni avec l'hydroxylamine , ni avec la semicarbazide , ni avec la dinitro-2-4-phényl-hydrazine . L'encombrement au voisinage du groupement carbonyle lui enlève toute réactivité vis-à-vis de ces agents.

F - ESSAIS DE SYNTHESE DE DIVERSES TETRALONES

Nous avons tenté la synthèse d'une tétralone chlorée en position 6 par la voie suivante :

I) Allylation de la p-chloropropiophènone par la méthode de HALLER & BAUER (105)



On obtient ainsi la méthyl-4-(p-chlorophényl)-5-pentène-I-one-5 . Nous sommes partis de la p-chloropropiophènone parce que son homologue inférieur , la p-chloroacétophénone , se résinifie

sous l'influence de l'amidure de sodium .

2) Cyclisation de la cétone éthylènique .

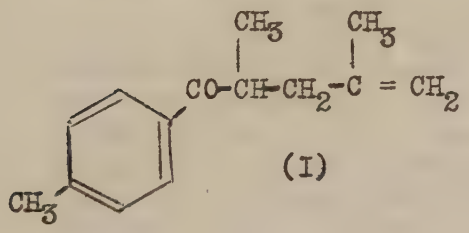
Les essais de cyclisation de cette cétone non saturée par l'acide sulfurique concentré ou le chlorure d'aluminium , dans des conditions réactionnelles variées , ont été tous infructueux .

La cyclisation n'a pas lieu non plus si l'on remplace l'atome de chlore nucléaire par un groupement méthyle . AUWERS & RISS (I06) avaient déjà observé , au cours de tentatives de synthèses de diverses indanones , que la cyclisation des cétones arylalcoylées non saturées est empêchée quand il y a un groupement méthyle en position méta de l'hydrogène nucléaire qui devrait entrer en jeu dans la cyclisation .

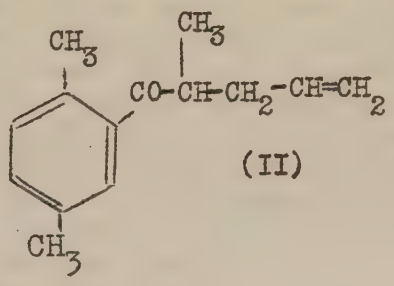
BACKER & DOST (I07) ont mentionné la même inhibition dans des essais de cyclisation de méthylbenzylallylsulfones .

Nous avons constaté que la présence d'un groupement méthyle sur le carbone 2 de la chaîne non saturée , comme dans la diméthyl-2-4-p-tolyl-5-pentène-I-one-5 (formule I) n'est pas suffisante pour compenser l'influence inhibitrice du $-CH_3$ nucléaire .

Enfin , nous n'avons pas réussi non plus la cyclisation de la méthyl-4-(diméthyl-2'-5'-phényl)-5-pentène-I-one-5 (formule II)



(I)



(II)

PARTIE EXPERIMENTALE

I- MODES OPERATOIRES GENERAUX UTILISES POUR LES CYCLISATIONS

I) Cyclisations par l'acide sulfurique

Ce mode opératoire a été appliqué à tous les acides aryl-4-

pentanoïques non substitués sur le noyau aromatique ou substitués uniquement par des groupements méthyle ou par un atome de chlore . Il est dérivé du mode opératoire décrit par KLOETZEL (89) pour la cyclisation de l'acide γ -phénylvalérique.

On chauffe au bain-marie bouillant pendant trois heures sous agitation un mélange de 0,10 mole d'acide aryl-4-pentanoïque et de 90 cm^3 d'acide sulfurique à 80 % . On verse ensuite la masse réactionnelle refroidie dans 300 cm^3 d'eau glacée et extrait trois fois au benzène . Après des lavages à la soude à 3 % , à l'acide chlorhydrique à 5 % , au bicarbonate de sodium à 10 % et enfin à l'eau , on sèche la couche benzènique , distille le solvant à la colonne Hempel et rectifie le résidu sous pression réduite .

Par acidulation des eaux de lavage alcalines , on peut dans certains cas récupérer une faible quantité d'acide organique non transformé .

2) Cyclisations par l'intermédiaire du chlorure d'acide et de Cl_3Al .

Ce procédé de cyclisation a été appliqué à tous les acides halophényl-4-pentanoïques et à l'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque .

a) Préparation du chlorure d'acide

Dans un ballon d'un litre muni d'une boule à brome rodée et d'un réfrigérant ascendant également rodé , suivi d'un tube à dégagement relié à l'extérieur , on introduit 0,20 mole d'acide aryl-4-pentanoïque et l'on chauffe au bain-marie à 50°. Par la boule à brome on fait tomber goutte à goutte 42 g (0,35 mole) de chlorure de thionyle fraichement redistillé . Quand l'addition de chlorure de thionyle est terminée, on chauffe à 80° pendant 45 minutes . Puis on distille l'excès de chlorure de thionyle sous pression ordinaire et rectifie le résidu sous vide .

b) Cyclisation du chlorure d'acide

On opère suivant la technique de FIESER & SELIGMAN (80)

On place dans un ballon d'un litre à quatre ouvertures, muni d'un agitateur mécanique , d'une boule à brome , d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant ascendant relié à un absorbeur à HCl, 350 cm^3 de sulfure de carbone et 24 g de chlorure d'aluminium anhydre . On refroidit à 0° par un bain de glace, agite , et introduit goutte à goutte une solution de 0,15 mole de chlorure d'acide dans 50 cm^3 de sulfure de carbone . On agite ainsi pendant

une heure, puis laisse revenir la masse réactionnelle à la température ambiante . On ajoute alors I0 g de chlorure d'aluminium et chauffe à reflux au bain-marie pendant une demi-heure . Après refroidissement , on hydrolyse sur glace et acide chlorhydrique, lave à la soude à 3 % , puis à l'acide chlorhydrique à 5 % , au bicarbonate à I0 % et enfin à l'eau . Après séchage , le sulfure de carbone est évaporé et le résidu rectifié sous pression réduite .

II - CYCLISATIONS d'ACIDES ARYL-4-PENTANOÏQUES NON SUBSTITUES SUR LE NOYAU OU SUBSTITUES UNIQUEMENT PAR DES $-CH_3$

I) Cyclisation de l'acide phényl-4-pentanoïque

I8 g d'acide phényl-4-pentanoïque traités par 90 cm^3 d'acide sulfurique à 80% donnent II,8 g de méthyl-4-tétralone-I, distillant à I48-I49°/I8 mm.

Rendement : 73 %

Méthyl-4-tétralone-I

$C_{II}H_{I2}O$

E_{I8} = I48-I49° ; D_4^{I8} = I,074 ; n_D^{I8} = I,5575 ;

R.M. obs : 47,92 ; calc : 47,20 ; $E.M._D$ = 0,72 .

Cette cétone a déjà été préparée par MAYER & STAMM(68) von BRAUN & WOLFF (97) et KLOETZEL (89).

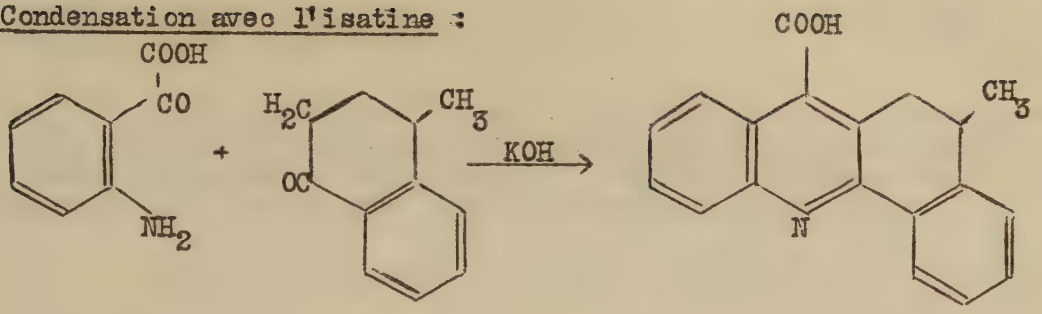
Semicarbazone :

Elle se fait avec un rendement de 92 % . Recristallisée dans l'alcool à 60 %, elle fond à 2II° (point de fusion instantanée au bloc Maquenne) . Notons à ce sujet que toutes les semicarbazones de tétralones présentent des points de fusion pouvant varier de plusieurs degrés suivant la vitesse du chauffage . Aussi indiquons-nous toujours les points de fusion instantanée au bloc Maquenne , qui restent invariables .

N % trouvé : I9,38 ; calculé: I9,34 (I)

(I) Tous les dosages d'azote et de carbone-hydrogène ont été effectués en semimicroanalyse sur appareils REILHAND-WEINBRENNER.

Condensation avec l'isatine :



Réactifs :

Méthyl-4-tétralone-I.....	3 g
Isatine	3 g
Potasse	4 g
Eau	4 cm^3
Alcool	7 cm^3

Cette condensation est connue sous le nom de réaction de PFITZINGER (I08), qui l'a appliquée entre autres à l' α -tétralone .

Nous avons suivi le mode opératoire décrit par von BRAUN et WOLFF (97) .

On chauffe au bain-marie pendant 8 heures le mélangé des réactifs et dilue à l'eau le liquide rouge sombre obtenu . On extrait à l'éther et ajoute à la solution aqueuse de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à faible réaction acide . Il précipite une poudre jaune clair , grenue . La précipitation n'est complète qu'au bout d'une journée . Poids : 3,I g . F = 255° (Maquenne) après recristallisation dans l'alcool .

Rendement : 57 % .

Purification :

Le produit étant encore jaune et fondant trop bas , on le purifie par la méthode indiquée dans le brevet allemand N° 363.539 (I09) et utilisée par CHAMBION (II0) pour la purification du produit de condensation de l'isatine avec la diméthyl-I-I-tétralone-3 .

3 g de produit brut sont dissous dans I7 cm^3 de potasse à I0 % . On ajoute 40 cm^3 d'eau et agite la solution brun foncé avec quatre fois I0 cm^3 d'alcool isoamylique . Après la dernière agitation , la solution aqueuse séparée est portée à l'ébullition sur I g de charbon actif pulvérisé . La solution ainsi obtenue est encore faiblement colorée en jaune . On l'acidifie par 6 cm^3 d'acide acétique à 50 % et sépare par filtration le premier précipité qui apparait au bout de quelques minutes . La solution restante

continue à précipiter jusqu'au lendemain en un poudre cristalline presque blanche . On essore le produit , le lave et le sèche à l'étuve à 80° pendant trois heures .

L'acide méthyl-3-benzo-I-2-dihydro-3-4-acridine-carboxylique-I0 ainsi obtenu fond à 26I° (Maquenne) en se décomposant (probablement par décarboxylation) . Ce point de fusion n'est pas modifié par de nouvelles recristallisations dans l'alcool .

N % trouvé : 4,80 ; calculé : 4,84

2) Cyclisation de l'acide éthyl-2-phényl-4-pentanoïque

55 g d'acide éthyl-2-phényl-4-pentanoïque, cyclisés par l'acide sulfurique à 80 % , donnent 42 g de méthyl-4-éthyl-2-tétralone-I, distillant à I70-I7I°/30 mm.

Rendement : 84 %

Méthyl-4-éthyl-2-tétralone-I

$C_{I3}H_{I6}O$

E_{30} = I70-I7I° D_4^{I8} = I,037(7) n_D^{I8} : I,5420

R.M. obs : 57,0I calc : 56,44 E.M.$_D$ = 0,57

Dinitro-2-4-phénylhydrazone :

On chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes un mélange de I g de dinitro-2-4-phénylhydrazine , I g de tétralone et 50 cm^3 d'alcool à 95° . La plus grande partie de la dinitro-2-4-phénylhydrazine se dissout . On laisse refroidir un peu et ajoute I cm^3 d'acide chlorhydrique concentré . On reprend ensuite le chauffage pendant 4 minutes . La liqueur s'éclaircit, tout le solide passe en solution, et la couleur vire au rouge tomate. La dinitro-2-4-phénylhydrazone commence bientôt à précipiter . On laisse refroidir et reposer jusqu'à précipitation complète. On passe alors sur Buchner et lave deux fois avec 5 cm^3 d'alcool . Poids : I,60 g

Rendement : 86,I %

Après recristallisation dans I00 cm^3 d'alcool absolu et I cm^3 de benzène , le produit se présente sous forme de petites aiguilles rouge vif, fondant à I55°

N % trouvé: I5,24 calculé : I5,2I

3) Cyclisation de l'acide p-tolyl-4-pentanoïque

En cyclisant par SO_4H_2 à 80 % 55 g d'acide p-tolyl-4-pentanoïque , on obtient 34 g de diméthyl-4-7-tétralone-I , qui distille en palier à I38-I39°/8 mm.

Diméthyl-4-7-tétralone-I

$C_{12}H_{14}O$

E_8 = I38-I39° $D_4^{20,5}$ = I,063 $n_D^{20,5}$ = I,5582

R.M. obs : 52,79 calc : 5I,82 E.M.$_D$ = 0,97

Cette cétone a déjà été préparée par MAYER & STAMM (68) RUPE & SCHUTZ (IOI) , DUTTA (9I) , JOHNSON & JONES (76) , RUZICKA et EHMANN(75)

Semicarbazone :

On l'obtient avec un rendement de 96,7 % à partir de I g de tétralone . F = I96°5 après recristallisation dans l'alcool . Ce point de fusion est en accord avec ceux donnés dans la littérature .

N % trouvé : I8,I8 calculé : I8,I6

4) Cyclisation de l'acide méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque

La cyclodéshydratation par l'acide sulfurique de 82 g d'acide méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque conduit à 63 g de triméthyl-2-4-7-tétralone-I , distillant à I7I°/26 mm.

Rendement : 84,3 %

Triméthyl-2-4-7-tétralone-I

$C_{13}H_{16}O$

E_5 = I36° E_{25} = I69° D_4^{23} = I,036 n_D^{23} = I,5452

R.M. obs : 57,39 calc : 56,44 E.M.$_D$ = 0,95

Cette cétone a déjà été préparée par RUZICKA et EHMANN (75) et par SUKH DEV (78).

Dinitro-2-4-phénylhydrazone :

Elle se fait avec un rendement de 84,5 % . Recristallisée

dans un mélange de 65 % d'alcool absolu et de 35 % de benzène , elle fond à 220° (Maquenne), point en accord avec celui donné par SUKH DEV (78) .

N % trouvé : I5,34 calculé : I5,2I

5) Cyclisation de l'acide éthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque

En traitant 52 g d'acide éthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque par l'acide sulfurique à 80 % , on obtient 38 g de diméthyl-4-7-éthyl-2-tétralone-I, distillant à I68-I69°/I5 mm.

Rendement : 80 %

Diméthyl-4-7-éthyl-2-tétralone-I

$C_{I4}H_{I8}O$

E_{I5} = I68-I69° D_4^{20} = I,027(3) n_D^{20} = I,5425

R.M. obs : 6I,95 calc: 6I,05 E.M.$_D$: 0,88

Dinitro-2-4-phénylhydrazone :

On l'obtient avec un rendement de 98,5 % . Après recristallisation de I,90 g de produit dans I05 cm^3 d'alcool absolu et I5 cm^3 de benzène , ce dérivé cristallisé se présente sous forme de petits cristaux rouge vif fondant à I65° (bain de mercure) .

N % trouvé : I4,75 calculé : I4,65

6) Cyclisation de l'acide méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque

En chauffant au bain-marie bouillant pendant 3^h30 un mélange de 40 g d'acide méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque et de I80 cm^3 d'acide sulfurique à 80 % , on obtient 20 g de tétraméthyl-2-4-5-8-tétralone-I , distillant en palier à I35°/3,5 mm .

Rendement : 54,6 %

Tétraméthyl-2-4-5-8-tétralone-I

$C_{I4}H_{I8}O$

$E_{3,5}$ = I35° $D_4^{20,5}$ = I,038 (5) $n_D^{20,5}$ = I,5505

R.M. obs : 62,00 calc : 6I,05 $E.M._D$ = 0,95

Analyse :	trouvé :	calculé :
C %	82,93	83,12
H %	8,80	8,97

Nous n'avons pas pu obtenir de dérivé cristallisé de cette cétone .

7) Cyclisation de l'acide éthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque

53 g d'acide éthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque , cyclisés par l'acide sulfurique , ont donné 30 g de triméthyl-4-5-8-éthyl-2-tétralone-I , distillant en palier à I33-I34°/2 mm.

Rendement : 6I,4 %.

Triméthyl-4-5-8-éthyl-2-tétralone-I

$C_{15}H_{20}O$

E_2 = I33-I34° D_4^{20} = I,027 n_D^{20} = I,5448

R.M. obs : 66,52 calc : 65,67 $E.M._D$ = 0,85

Analyse :	trouvé :	calculé :
C%	83,93	83,28
H%	9,24	9,32

Cette tétralone n'a pu être transformée en aucun dérivé cristallisé .

III - CYCLISATION DE L'ACIDE P-METHOXYPHENYL-4-PENTANOIQUE

I) Par l'intermédiaire du chlorure d'acide

a) préparation du chlorure de l'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque

Ce chlorure est préparé avec un rendement de 68,8 % à partir de 20 g d'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque et de I3 cm^3 de chlorure de thionyle . Il bout à I60-I6I°/I5 mm.

b) cyclisation du chlorure d'acide

La cyclisation de 76 g de chlorure d'acide par Cl_3Al dans le sulfure de carbone donne seulement 2 g de méthyl-4-méthoxy-7-tétralone-I , distillant à 171-175°/15 mm . Il reste un résidu goudronneux important .

Rendement : 15,8 % .

2) Cyclodéshydratation directe par P_2O_5

On chauffe à reflux pendant huit heures un mélange de 27 g d'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque , 600 cm^3 de benzène anhydre et 80 g d'anhydride phosphorique . On coule ensuite la masse réactionnelle sur de la glace , décante la couche benzènique et la lave à l'eau , à la soude à 3 % , à l'acide chlorhydrique à 5 % et enfin au bicarbonate de sodium à 10 % . Après séchage , le benzène est distillé . Poids du résidu : 20 g . Les eaux de lavage alcalines , acidulées par HCl ne laissent pas déposer d'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque non transformé . Le résidu rectifié sous 5 mm donne 8 g de méthyl-4-méthoxy-7-tétralone-I, distillant à 150-155° . Il reste une quantité importante de goudrons .

Rendement : 32,5 %.

Méthyl-4-méthoxy-7-tétralone-I

$C_{12}H_{14}O_2$

E_{15} = 172° D_4^{21} = 1,080 n_D^{21} = 1,5412

R.M. obs : 55,29 calc: 53,47 E.M.$_D$ = 1,82

Semicarbazone :

Les deux cétones obtenues par deux voies différentes donnent la même semicarbazone , qui se forme quantitativement et qui fond à 215° après recristallisation dans l'alcool à 60 % .

N % trouvé : 17,13 calculé : 17,00

IV- CYCLISATION DES ACIDES ARYL-4-PENTANOÏQUES HALOGENES

I) Acides fluorophényl-4-pentanoïques

a) préparation des chlorures d'acides

On prépare ces composés à partir de 44 g d'un mélange d'acides ortho-et para-fluorophényl-4-pentanoïques et de 33 cm^3 de chlorure de thionyle . On obtient 46 g de chlorures d'acides distillant à I3I-I32°/I4 mm.

Rendement : 95,5 % .

b) cyclisation des chlorures d'acides

La cyclisation se fait avec un rendement de 73,5 % et donne 28 g d'un mélange de méthyl-4-fluoro-7-tétralone-I et de méthyl-4-fluoro-5-tétralone-I, distillant à I36-I37°/I5 mm.

Après plusieurs mois de repos, ce mélange de tétralones cristallise partiellement . Par essorage de 24 g de produit sur verre fritté , on obtient I5,7 g de liquide et 7,7 g de solide bien cristallisé , fondant à 63° . Recristallisé dans l'éther de pétrole 25-40° , cette tétralone solide fond à 69°. C'est très probablement la méthyl-4-fluoro-7-tétralone-I .

La partie liquide est redistillée et passe intégralement à I4I-I42°/20 mm . A la longue, elle laisse encore déposer une quantité assez importante de cristaux de tétralone solide, fondant à 69° . Cet isomère liquide doit être la méthyl-4-fluoro-5-tétralone-I . Même après avoir été régénérée de sa semicarbazone, cette cétone abandonne encore par refroidissement une certaine quantité de l'isomère solide .

Méthyl-4-fluoro-7-tétralone-I

$C_{II}H_{II}OF$

Petits cristaux blancs rappelant l'aspect du sucre .

F = 69° E_{I4} = I3I-I32°

Semicarbazone:

Elle se fait avec un rendement de 9I % et fond à 229°.

N % trouvé : I7,88 calculé : I7,87

Méthyl-4-fluoro-5-tétralone-I

$C_{II}H_{II}OF$

Les constantes que nous donnons ont été prises sur la tétralone régénérée de sa semicarbazone , mais qui peut contenir

encore un peu de tétralone solide en solution .

E_{20} = 141-142° D^{21}_{4} = 1,161 n^{21}_{D} : 1,5385

R.M. obs : 47,98 calc : 47,11 $E.M._{D}$ = 0,87

Semicarbazone:

Préparée avec un rendement de 92% , cette semicarbazone fond à 228-229°, après recristallisation dans l'alcool . Elle ne montre pas d'abaissement appréciable du point de fusion par mélange avec un échantillon de la semicarbazone de la tétralone fluorée solide .

Remarquons qu'une semicarbazone faite sur le mélange des deux isomères avant qu'il ne commence à cristalliser fond aussi à 229° .

2) Acides méthyl-2-fluorophényl-4-pentanoïques

a) préparation des chlorures d'acides

On obtient 42 g d'un mélange des deux chlorures isomères à partir de 45 g d'acides méthyl-2-fluorophényl-4-pentanoïques et de 28 cm^3 de chlorure de thionyle . E_{13} = 130-131° .

Rendement : 85,7 % .

b) cyclisation

La cyclisation par le chlorure d'aluminium assure un rendement de 76,5 % (27 g) en un mélange de diméthyl-2-4-fluoro-7 tétralone-1 et de diméthyl-2-4-fluoro-5-tétralone-1, bouillant à 120-121°/6 mm.

Diméthyl-2-4-fluoro-7 (et 5)-tétralones-1

$C_{12}H_{13}OF$

Le mélange liquide des deux isomères que nous avons obtenu présente les caractéristiques suivantes :

E_{6} = 120-121° D^{18}_{4} = 1,133 n^{18}_{D} = 1,5307

R.M. obs : 52,40 calc : 51,71 $E.M._{D}$ = 0,69

3) Acides chlorophényl-4-pentanoïques

a) cyclisation par l'acide sulfurique

On utilise 84 g du mélange d'acides chlorophényl-4-pentanoïques et 400 cm^3 d'acide sulfurique à 80 %. On obtient II,I5 g de tétralone distillant à I73-I76°/22 mm.

Rendement : I2, 2 %.

C'est très probablement la méthyl-4-chloro-5-tétralone-I avec un peu d'isomère chloré en position 7.

Dans les eaux de lavage alcalines, on récupère 55 g d'acide chlorophényl-4-pentanoïque non transformé, bouillant à I68°/5 mm.

Méthyl-4-chloro-5-tétralone-I

$C_{II}H_{II}OCl$

Régénérée de sa semicarbazone, elle se présente sous forme d'un liquide incolore qui possède les constantes suivantes :

E_{20} = I72° D_4^{2I} = I,I86 n_D^{2I} = I,5692

R.M. obs: 53,74 calc : 52,08 E.M.$_D$ = I,66

Oxydations permanganiques et acétochromiques

L'oxydation en milieu alcalin seul, ou en milieu alcalin puis en milieu acide, comme le préconise Von BRAUN (III) pour les tétralines chlorées, ne nous a donné qu'un faible rendement en produits acides liquides que nous n'avons pas pu caractériser.

L'oxydation acétochromique conduite d'après les indications de PRICE, DAVIDSON et BOGERT (II2) a donné le même résultat.

Semicarbazone :

Préparée avec un rendement de 97 % et recristallisée dans l'alcool à 95°, elle fond à 252° (Maquenne) et se présente sous forme de petites paillettes blanches brillantes.

N % trouvé : I6,73 calculé : I6,69

b) cyclisation de l'acide récupéré de l'opération précédente

α) préparation du chlorure d'acide

53 g d'acide chlorophényl-4-pentanoïque récupéré et 34 cm^3 de chlorure de thionyle donnent 49 g de chlorure d'acide distillant à 161-162°/20 mm.

Rendement : 85 %

β) cyclisation du chlorure d'acide

Elle conduit à 35 g de méthyl-4-chloro-7-tétralone-I, distillant à 176-178°/25 mm et cristallisant immédiatement par refroidissement .

Rendement : 84,6 %

Méthyl-4-chloro-7-tétralone-I

$C_{II}H_{II}OCl$

Prismes blancs fondant à 62° après recristallisations dans la ligroïne . E_{25} = 177° .

Oxydations permanganiques et acétochromiques

Tous les essais ont donné des résultats décevants , comparables à ceux obtenus dans l'oxydation de la méthyl-4-chloro-5-tétralone-I .

Semicarbazone :

On l'obtient avec un rendement de 96,5 % . Brute , elle fond à 209-210° . Par recristallisations dans l'alcool , le point de fusion se fixe à 210° (Maquenne) .

N % trouvé : 16,61 calculé : 16,69

c) Cyclisation, par l'intermédiaire des chlorures, du mélange des deux acides chlorophényl-4-pentanoïques .

α) préparation des chlorures

Le traitement de 60 g du mélange d'acides chlorophényl-4-pentanoïques par 38 cm^3 de chlorure de thionyle conduit à 56 g de chlorures d'acides , distillant à 155-156°/13 mm.

Rendement : 86 % .

β) cyclisation des chlorures

La cyclisation de 45 g de chlorures d'acides par 44 g de chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone donne 30 g de tétralones distillant à I60-I62°/I5 mm.

Rendement : 79,3 %

Une semicarbazone a été faite sur 3 g du mélange de tétralones avec un rendement de 95,5 %. Elle fond à I95-I96°. Une longue série de cristallisations fractionnées de cette semicarbazone dans l'alcool à 60 % ne nous a pas permis de séparer les deux isomères . On obtient des fractions successives dont les points de fusion s'échelonnent seulement de I93 à I99° .

Après un long repos , le mélange des deux tétralones a partiellement cristallisé . Par essorage sur terre frité de 22 g de produit , nous avons isolé I8,3 g de tétralone solide(F=62°) et 3,I g de tétralone liquide, ce qui fixe les proportions respectives d'isomères à environ 85 % et I5 % .

4) Acides méthyl-2-chlorophényl-4-pentanoïques

a) Préparation des chlorures d'acides

4I g d'acides méthyl-2-chlorophényl-4-pentanoïques et 24 cm^3 de chlorure de thionyle donnent 39 g de chlorures d'acides distillant à I59-I60°/I6 mm.

Rendement : 88 %

b) Cyclisation des chlorures d'acides

Elle se fait avec un rendement de 78,4 % et conduit à 26 g d'un mélange de diméthyl-2-4-chloro-7-tétralone-I et de diméthyl-2-4-chloro-5-tétralone-I, qui distille à I38-I39°/5 mm .

Diméthyl-2-4-chloro-7-(et 5)-tétralones-I

$C_{I2}H_{I3}OCl$

Le mélange des deux tétralones que nous avons obtenu est un liquide incolore qui ne cristallise pas par refroidissement prolongé . Il présente les caractéristiques suivantes :

E_5 = I38-I39° D_4^{20} = I,I68 n_D^{20} = I,5606

R.M. obs : 57,77 calc : 56,69 E.M.$_D$ = I,08

5) Acides bromophényl-4-pentanoïques

a) préparation des chlorures d'acides

En traitant 32 g d'acides bromophényl-4-pentanoïques par 22 cm^3 de chlorure de thionyle, on obtient 26 g de chlorures d'acides bouillant à I75-I76°/I9 mm.

Rendement : 76,2 %.

b) cyclisation des chlorures d'acides

On obtient I7 g de méthyl-4-bromo-7-tétralone-I et de méthyl-4-bromo-5-tétralone-I, distillant à I78-I82°/I9 mm.

Rendement : 75,2 %.

Méthyl-4-bromo-7-(et 5)-tétralones-I

$C_{II}H_{II}OBr$

Le mélange des deux tétralones est un liquide incolore, qui ne cristallise pas par refroidissement.

E_{20} = I79-I8I° $D_4^{20,5}$ = I,43I $n_D^{20,5}$ = I,59I2

R.M. obs : 56,45 calc : 54,97 E.M.$_D$ = I,48

Semicarbazone :

Elle est obtenue avec un rendement de 89,5 % à partir de 2,4 g de tétralones. Elle fond à 20I°. Par addition d'eau aux eaux-mères, on obtient 0,II g de produit fondant à I88° (I90° après recristallisation).

Des essais de séparation des deux isomères par cristallisations fractionnées ont été infructueux.

N% trouvé : I4,2I calculé : I4,I9

6) Acides méthyl-2-bromophényl-4-pentanoïques

a) Préparation des chlorures d'acides

I9g d'acides méthyl-2-bromophényl-4-pentanoïques sont traités par 9 cm^3 de chlorure de thionyle. On obtient I6 g de

chlorures d'acides, distillant à 171-172°/14 mm.

Rendement : 78,9 %.

b) Cyclisation des chlorures d'acides

En cyclisant 16 g de chlorures d'acides par 14 g de chlorure d'aluminium, on obtient 11 g de diméthyl-2-4-bromo-7-(et 5)-tétralones-I, qui distillent à 174-178°/14 mm.

Rendement : 78,5 %

Diméthyl-2-4-bromo-7-(et 5)-tétralones-I

$C_{12}H_{13}OBr$

Le mélange des deux isomères est un liquide incolore, qui ne cristallise pas à -10°.

E_{14} = 174-178° D_4^{20} : 1,385 n_D^{20} = 1,5841

R.M. obs : 61,14 calc : 59,59 $E.M._D$ = 1,55

V - ESSAIS DE SYNTHESE DE DIVERSES TETRALONES

A- Diméthyl-2-4-chloro-6-tétralone-1

I) Préparation de la p-chloropropiophènone

On suit le mode opératoire donné par COLIET (113).

Réactifs :

Chlorure de propionyle	90 g
Chlorobenzène	110 g
Chlorure d'aluminium	156 g
Sulfure de carbone	300 cm^3

On obtient 110 g de p-chloropropiophènone, cristallisée, fondant à 35°.

Rendement : 67,2 %.

2) Allylation de la p-chloropropiophènone

Le mode opératoire est dérivé de celui décrit par HALLER & BAUER (105) pour l'allylation de la propiophènone .

Réactifs :

p-chloropropiophènone	108 g
NH_2Na à 90 %	28 g
Chlorure d'allyle	58 g
Benzène anhydre	300 cm^3

Dans uh ballon d'un litre à trois ouvertures, muni d'une boule à brome, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant , relié à un absorbeur à ammoniac , on introduit une solution de 108 g de p-chloropropiophènone dans 300 cm^3 de benzène. On ajoute sous agitation 28 g d'amidure de sodium titrant 90 % . Le dégagement d'ammoniac commence lentement à froid . On porte alors le mélange à l'ébullition , en chauffant au bain-marie . Le dégagement de NH_3 cesse au bout d'une heure. On laisse refroidir en remplaçant le tube à dégagement par un tube à chlorure de calcium . Puis , par la boule à brome , on introduit goutte à goutte 58 g de chlorure d'allyle . La réaction est faiblement exothermique . On termine par un chauffage à reflux d'une heure et demie, et laisse reposer une nuit . Un dépôt de chlorure de sodium se rassemble au fond du ballon . On lave la masse réactionnelle cinq fois à l'eau et obtient un liquide limpide , légèrement coloré en jaune . On distille à la colonne Hempel l'excès de chlorure d'allyle et le benzène , puis on rectifie le résidu sous 4 mm . On sépare les fractions suivantes :

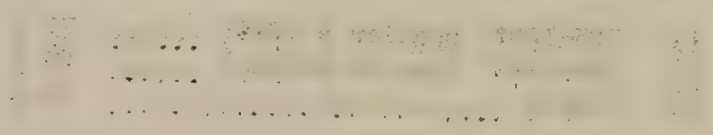
1)	125-130° (palier à 126°)	71 g
2)	130-157° (pas de palier)	27 g
3)	Résidu	13 g

La première fraction correspond à la méthyl-4-(p-chlorophényl)-5-pentène-1-one-5 . La seconde fraction est un mélange de cétones mono- et diallylées , et le résidu est constitué par des polymères .

La fraction I redistillée sous 3 mm donne 57 g de cétone éthylènique passant à 122-124° . Elle décolore instantanément l'eau de brome .

3) Essai de cyclisation par le chlorure d'aluminium

Dans 90 cm^3 de sulfure de carbone on met en suspension 33 g de chlorure d'aluminium et on ajoute lentement sous agitation à la suspension refroidie par un bain de glace , une solution de 30 g de cétone éthylènique dans 25 cm^3 de sulfure de carbone . L'addition terminée , on laisse revenir à température ordinaire,



puis on chauffe à reflux au bain-marie pendant une heure. Après traitement habituel, on obtient sous 3 mm une fraction I20-I23° pesant 9 g, puis une fraction I23-I25° pesant I8 g. Les deux fractions décolorent instantanément l'eau de brome, alors que les tétralones ne le font pas.

La densité de la dernière fraction est : $D_4^{14} = I,I289$ tandis que la densité de la cétone initiale est : $D_4^{14} = I,II27$. Par conséquent, s'il y a eu cyclisation, celle-ci est très partielle, et il apparaît difficile de séparer la tétralone de la cétone non-saturée.

4) Essai de cyclisation par l'acide sulfurique concentré

A 75 cm^3 d'acide sulfurique à 65,5° Baumé on ajoute en 40 minutes sous agitation 25 g de cétone éthylènique. On n'observe pas d'élèvation appréciable de la température. Après 2^h30 d'agitation, on verse la masse réactionnelle dans 250 cm^3 d'eau glacée et extrait au benzène. Après les lavages, le séchage et la distillation du benzène, le résidu, rectifié sous 3 mm passe entièrement entre I23 et I26°. Le distillat décolore fortement l'eau de brome. La cyclisation n'a donc pas eu lieu.

B- Triméthyl-2-4-6-tétralone-I

1) Préparation de la p-méthylpropiophènone

On fait réagir le chlorure de propionyle sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium.

Réactifs :

Chlorure de propionyle	92,5 g
Toluène	475 cm^3
Chlorure d'aluminium	I60 g

On obtient I38 g de p-méthylpropiophènone, passant en palier à II5-II6°/I5 mm.

Rendement : 93,4 %

2) Allylation de la p-méthylpropiophènone

L'opération est conduite d'une façon analogue à celle qui mettait en oeuvre le dérivé chloré.

Réactifs :

p-méthylpropiophènone	65 g
NH_2Na à 90 %	I9 g
Chlorure d'allyle	36 g
Benzène anhydre	250 cm^3

Après plusieurs rectifications sous vide, on obtient 46 g de méthyl-4-p-tolyl-5-pentène-I-one-5, distillant à I38-I4I° sous I5 mm, et décolorant l'eau de brome .

Il se forme une petite quantité de cétone diallylée .

3) Essais de cyclisation de la cétone éthylènique

Tous les essais de cyclisation de la cétone monoallylée, aussi bien par le chlorure d'aluminium que par l'acide sulfurique concentré, et même à température élevée, ont été infructueux.

C- Tétraméthyl-2-4-4-6-tétralone-I

I) Préparation du chlorure de méthallyle $CH_2=C(CH_3)-CH_2-Cl$

Nous disposions seulement d'alcool méthallylique , et il est impossible de transformer cet alcool en dérivé halogéné par action d'un hydracide , car, sous l'influence des protons , il s'isomèrise en méthyl-2-propanal. (II4)

$$CH_2=C(CH_3)-CH_2OH \xrightarrow{(H_3O)^+} CH_3-CH(CH_3)-CHO$$

Nous avons donc utilisé la méthode d'halogènation au chlorure de thionyle :

$$SOCl_2 + 2\,CH_2=C(CH_3)-CH_2OH \longrightarrow SO(OCH_2-C(CH_3)=CH_2)_2 + 2\,ClH$$

$$SO(OCH_2-C(CH_3)=CH_2)_2 + SOCl_2 \longrightarrow 2\,S(OCl)(OCH_2-C(CH_3)=CH_2)$$

$$S(OCl)(OCH_2-C(CH_3)=CH_2) \xrightarrow{C_6H_5-N(CH_3)_2} SO_2 + CH_2=C(CH_3)-CH_2Cl$$

Réactifs:

Alcool méthallylique	60 g
Chlorure de thionyle.....	II8 g
Diméthylaniline.....	I25 g

Dans un ballon d'un litre muni d'une boule à brome, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant suivi d'un tube à dégagement , on introduit 60 g d'alcool méthallylique et I25 g de diméthylaniline . Par la boule à brome on fait couler lentement II8 g de chlorure de thionyle fraîchement redistillé. La masse réactionnelle jaunit , puis brunit , et du chlorhydrate de diméthylaniline se dépose . Il faut chauffer pendant 3 heures à 60-65° pour que le dégagement de SO_2 se produise . Après hydrolyse sur glace et acide chlorhydrique , lavages et séchage , le produit est distillé à la colonne Gadaskin . On obtient 42 g de chlorure de méthallyle passant à 7I°,5-72° .

Rendement : 55,7 % .

On fait une seconde opération identique .

2) Action du chlorure de méthallyle sur le dérivé sodé de la p-méthylpropiophénone

Réactifs :

p-méthylpropiophénone	70 g
NH_2Na à 95 %	20 g
Chlorure de méthallyle	50 g
Benzène anhydre	250 cm^3

On obtient finalement , après plusieurs tours de distillation sous vide , 50 g de diméthyl-2-4-p-tolyl-5-pentène-I-one-5 , bouillant à I47-I48°/I2 mm.

Rendement : 52,4 % .

3) Essais de cyclisation de la cétone éthylènique

Par action de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure d'aluminium sur la cétone éthylènique on obtient avec un rendement de 60 % un produit passant à I34-I35°/I2 mm, c'est-à-dire I2° plus bas que la cétone de départ . Il y a probablement eu simplement un déplacement de la double liaison , car le composé obtenu décolore instantanément l'eau de brome .

D - Tétraméthyl-2-4-5-8-tétralone-I

Nous avons déjà vu la synthèse de cette cétone par cyclisation de l'acide méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque .

I) Préparation de la diméthyl-2-5-propiophènone

Cette cétone est préparée par action du chlorure de propionyle sur le p-xylène en présence de Cl_3Al .

Réactifs :

Chlorure de propionyle	93 g
p-xylène	530 g
chlorure d'aluminiul	I60 g

On obtient II4 g de diméthyl-2-5-propiophènone , distillant à I26-I28°/20 mm .

Rendement : 70,4 % .

2) Allylation de la diméthyl-2-5-propiophènone

Réactifs :

Diméthyl-2-5-propiophènone ..	70 g
NH_2Na à 90 %	I9 g
Chlorure d'allyle	40 g
Benzène anhydre	260 cm^3

Le produit de la réaction a été distillé sous pression réduite dans une colonne à empilement DIXON (petits anneaux en toile métallique de 80) , qui permet un excellent fractionnement . Nous avons ainsi obtenu 38 g de méthyl-4-(diméthyl-2'-5'-phényl)-5-pentène-I-one-5 très pure , bouillant à I49°5/20 mm .

Rendement : 43,6 % .

Méthyl-4-(diméthyl-2'-5'-phényl)-5-pentène-I-one-5

E_{20} = I49°5 D_4^{20} = 0,965 n_D^{20} = I,5I98

R.M. obs : 63,63 calc : 62,80 $E.M._D$ = 0,83

Dinitro-2-4-phénylhydrazone :

Ce dérivé cristallisé ne se forme pas , et il en est de même pour l'oxime et la semicarbazone . Ce fait est à rapprocher de l'observation notée à propos de la tétralone isomère , la tétraméthyl-2-4-5-8-tétralone-I .

3) Essais de cyclisation de la cétone éthylènique

Le produit obtenu après traitement à l'acide sulfurique concentré ou au chlorure d'aluminium (des essais ont été faits jusqu'à 80°) décolore toujours l'eau de brome et montre

une densité qui , à 23 ° , va de 0,977 à 0,980 . La densité de la cétone initiale à la même température est de 0,96I et celle de la tétralone attendue de I,032 .

+=+=+=+=+=+=+=+=+=+=+=+=+=+=+=+=+=+=+

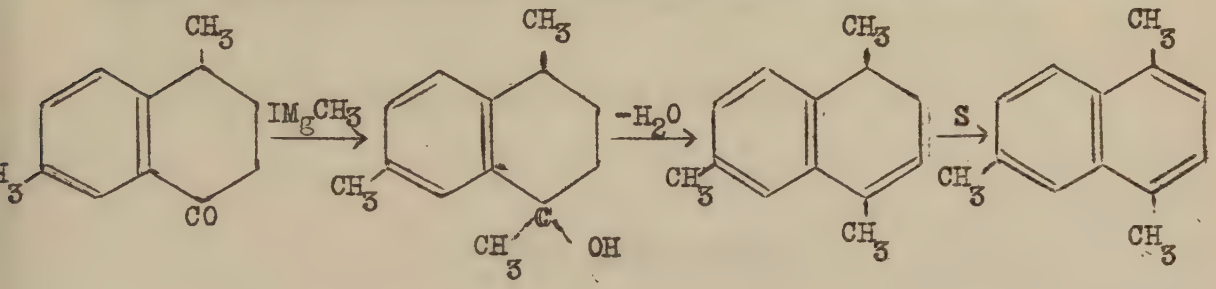
TROISIEME PARTIE

SYNTHESES d'HYDROCARBURES NAPHTALENIQUES

- PARTIE THEORIQUE -

Lorsque les α-tétralones plus ou moins substituées sont facilement accessibles , elles constituent un terme de passage très commode pour la synthèse des polyalcoylnaphtalènes . En effet , sous l'action d'un réactif magnésien , ces cétones conduisent à des alcools tertiaires qui se déshydratent aisément en dialines . Il suffit alors de déshydrogéner ces dialines pour obtenir les hydrocarbures naphtalèniques .

Le schéma suivant résume par exemple la synthèse du triméthyl-I-4-6-naphtalène à partir de la diméthyl-4-7-tétralone-1



Parmi les tétralones que nous avons préparées, beaucoup permettent la synthèse d'hydrocarbures nouveaux , et chaque tétralone peut servir de point de départ pour la fabrication de divers naphtalènes , suivant la nature du radical magnésien mis en oeuvre .

Nous nous sommes limités à trois exemples , et tout d'abord , afin de vérifier la structure de nos produits , nous avons préparé le triméthyl-I-4-6-naphtalène liquide , qui était déjà décrit dans la littérature .

L'hydrocarbure que nous avons obtenu s'est révélé identique à celui qui avait été préparé , par une voie tout à fait différente , par M.M. COLONGE et PICHAT (63) . Son picrate fond à I33° et ne présente pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon du picrate fabriqué par PICHAT . Bien qu'elles ne semblent pas applicables dans le cas présent, il ne faut pas oublier cependant les réserves faites par RUZICKA (75) sur la valeur de l'épreuve du mélange des picrates naphtalèniques .

Comme les rendements de toutes les opérations effectuées sont bons , la synthèse du triméthyl-I-4-6-naphtalène prouve définitivement que :

I) la condensation des hydrocarbures aromatiques sur les esters allylacétiques se fait bien sur le carbone éthylènique γ et que

2) dans le cas du toluène , la soudure a lieu en para du $-CH_3$ nucléaire . En effet , le triméthyl-I-4-5-naphtalène , qui aurait pu se former à partir de l'isomère ortho est un solide qui se distingue nettement du produit obtenu .

De la même façon , nous avons préparé deux autres naphtalènes , encore inconnus :

- le tétraméthyl-I-2-4-7-naphtalène , à partir de la triméthyl-2-4-7-tétralone-I ,

- et le triméthyl-I-4-6-éthyl-3-naphtalène , à partir de la diméthyl-4-7-éthyl-2-tétralone-I .

- :- :- :- :- :- :- :- :- :- :- :- :- :- :- :- :- :- :- :-

- PARTIE EXPERIMENTALE -

I - SYNTHESE DU TRIMETHYL-I-4-6-NAPHTALENE

I) Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-4-7-tétralone-I

Le réactif magnésien est préparé à partir de 4,6 g de tournure de magnésium séchée sous vide sulfurique pendant 24 heures , I30 cm^3 d'éther anhydre et 27 g d'iodure de méthyle . Lorsque l'addition de la solution éthérée d'iodure de méthyle est terminée , on chauffe le ballon à l'aide d'une lampe électrique pendant 20 minutes .

On refroidit ensuite à 0° par un bain de glace et de sel , et on introduit lentement sous agitation 27 g de diméthyl-4-7- tétralone-I en solution dans 50 cm^3 d'éther anhydre . On termine par un chauffage à reflux d'une heure .

On hydrolyse sur glace et acide acétique , extrait à l'éther , lave au carbonate de soude à I0 % , puis au thiosulfate de sodium , évapore le solvant et rectifie le résidu sous pression réduite .

On obtient 23,5 g de triméthyl-I-4-7-tétralol-I, sous forme d'une huile incolore , très visqueuse, bouillant à I55-I58° sous 7 mm .

Rendement : 79,8 % .

2) Déshydratation du triméthyl-I-4-7-tétralol-I

I9 g d'alcool tertiaire sont dissous dans 80 cm^3 d'acide formique à 96-98 % . La déshydratation commence instantanément, et la dialine ne tarde pas à se séparer sous forme d'un liquide incolore , mobile . On termine la déshydratation par un chauffage d'une heure et demie au bain-marie à 40° sous agitation. On dilue ensuite avec 400 cm^3 d'eau , extrait à l'éther et lave avec une solution de bicarbonate de sodium à I0 % . Après distillation de l'éther , la rectification du résidu donne I6 g de triméthyl-I-4-6-dihydro-I-2-naphtalène , distillant en palier à I28°/I5 mm. La littérature indique : E_{I2} = I22-I23° (I0I) ; E_{I3} = I35-I38° (75) .

Rendement : 93 %

3) Déshydrogènation du triméthyl-I-4-6-dihydro-I-2-naphtalène

On chauffe au bain d'huile à 220° pendant deux heures I5 g de dialine et 3 g de fleur de soufre . Le dégagement d'acide sulfhydrique commence vers I90-200° .

On obtient finalement II g de triméthyl-I-4-6-naphtalène bouillant à I47-I5I°/I5 mm (palier très net à I49°) .

Rendement : 74,2 % .

Triméthyl-I-4-6-naphtalène

$C_{I3}H_{I4}$

Redistillé , cet hydrocarbure présente les constantes suivantes :

E_{I5} = I49-I50° $\quad D_4^{I5}$ = I,0I7 $\quad n_D^{I5}$ = I,6052

R.M. obs : 57,5 $\quad$ calc : 55,5 $\quad E.M._D$ = 2,0 (I)

(I)- BRODE & LEERMAKERS (II7) interprètent l'exaltation positive montrée par les composés polycycliques dérivés de composés isocycliques en indiquant que "un seul des noyaux de tels composés est vraiment aromatique, les autres noyaux provoquant l'exaltation caractéristique de la conjugaison normale des doubles liaisons ".

La littérature indique : E = 140-142°/15 (75) ; 145-150°/15 (115) ; 155°/21 (116) ; 148-155°/15 (63) .

Picrate :

Il est préparé avec un rendement de 78 % et se présente sous forme de petites aiguilles très fines, orangé-rouge, fondant à 133° (Tube de Thiele) . Ce point de fusion n'est pas modifié par recristallisation dans l'alcool . Il est en accord avec ceux donnés dans la littérature .

II- SYNTHESE DU TETRAMETHYL-1-2-4-7-NAPHTALENE

1) Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la triméthyl-2-4-7-tétralone-1

On prépare une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium à partir de 10,5 g de magnésium et de 62 g d'iodure de méthyle.

A cette solution refroidie à 0° , on ajoute lentement une solution de 62 g de triméthyl-2-4-7-tétralone-1 dans 100 cm^3 d'éther anhydre . Après traitements habituels, on obtient 58 g de tétraméthyl-1-2-4-7-tétralol-1 , huile incolore très visqueuse, distillant à 144°/5 mm .

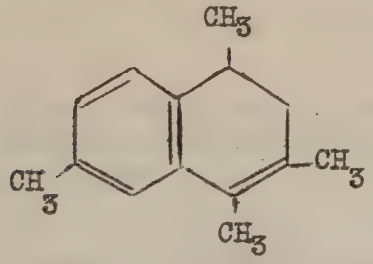
Rendement : 86,2 % .

2) Déshydratation du tétraméthyl-1-2-4-7-tétralol-1

53 g de tétraméthyl-1-2-4-7-tétralol-1 sont déshydratés par 220 cm^3 d'acide formique à 96-98 % , et donnent 45 g de tétraméthyl-1-3-4-6-dihydro-1-2-naphtalène , bouillant à 155°/23 mm.

Rendement : 93,2 % .

Tétraméthyl-1-3-4-6-dihydro-1-2-naphtalène



Liquide incolore : E_{19} = 150° D_4^{22} = 0,967 n_D^{22} = 1,5600

R.M. obs : 62,19 calc: 60,58 E.M.$_D$ = 1,61

Dosage de carbone-hydrogène :

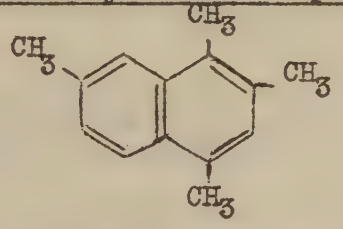
	trouvé :	calculé :
C %	90,37	90,26
H %	9,75	9,74

3) Déshydrogènation de la dialine

On chauffe au bain d'huile à 220° pendant 2 heures I9 g de tétraméthyl-I-3-4-6-dihydro-I-2-naphtalène et 3,4 g de fleur de soufre . On élève ensuite la température à 250° pendant une heure . On obtient ainsi I4,5 g de tétraméthyl-I-2-4-7-naphtalène , distillant à I78-I8I°/23 mm .

Rendement : 77,2 %

Tétraméthyl-I-2-4-7-naphtalène



Liquide incolore , qui cristallise en petites paillettes par refroidissement .

$F = -3°$ $E_{2I} = I74\text{-}I75°$ $D_4^{28} = I,0II$ $n_D^{28} = I,6032$

R.M. obs : 62,50 calc : 60,I2 $E.M._D = 2,38$

Analyse :	trouvé :	calculé :
C%	9I,II	9I,25
H%	8,72	8,75

Picrate :

Longues aiguilles rouge sang , obtenues avec un rendement de 85 % . Elles fondent à I5I° (Tube de Thiele) après recristallisation dans l'alcool absolu .

Styphnate :

Cristaux orangés , préparés avec un rendement de 75% et fondant à II8° après recristallisation dans l'acide acétique .

III- SYNTHESE DU TRIMETHYL-I-4-6-ETHYL-3-NAPHTALENE

I) Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-4-7-éthyl-2-tétralone-I

En suivant le mode opératoire déjà indiqué , on obtient 24,2 g de triméthyl-I-4-7-éthyl-2-tétralol-I à partir de 25 g de diméthyl-4-7-éthyl-2-tétralone-I , de 5 g de magnésium et de 30 g d'iodure de méthyle .

Rendement : 89,6 % .

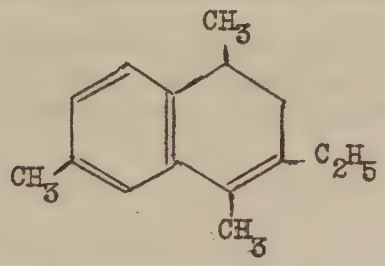
Cet alcool tertiaire s'est partiellement déshydraté à la distillation .

2) Déshydratation du triméthyl-I-4-7-éthyl-2-tétralol-I

On termine la déshydratation de l'alcool tertiaire en le traitant par l'acide formique à 98 % . On obtient 20,4 g de dialine , bouillant à I43-I45°/II mm .

Rendement : 9I,8 %

Triméthyl-I-4-6-éthyl-3-dihydro-I-2-naphtalène



Liquide incolore. E_{II} = I43-I44° D_4^{I9} = 0,964(5) n_D^{I9} = I,5555

R.M. obs : 66,60 calc: 65,20 E.M.$_D$ = I,40

Le dosage de carbone-hydrogène n'a pas donné de résultats satisfaisants , car l'échantillon conservé pour l'analyse s'est oxydé .

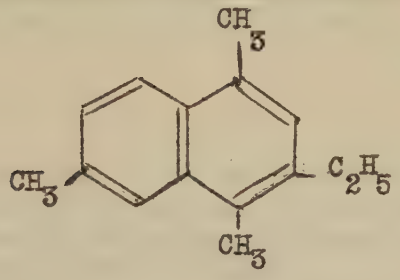
3) Déshydrogènation de la dialine

I2 g de la dialine précédente , traités à 250° par 2 g de soufre , ont conduit à 8,9 g de triméthyl-I-4-6-éthyl-3-

naphtalène , distillant à I66-I7I°/II mm .

Rendement : 74,7 % .

Triméthyl-I-4-6-éthyl-3-naphtalène



Liquide incolore , qui ne cristallise pas à -I0° .

E_{II} = I67-I69° D_4^{I6} = I,0II (6) n_D^{I6} : I,5987

R.M. obs: 66,8 calc : 64,73 E.M.$_D$ = 2,I

Analyse :	trouvé :	calculé :
C %	90,75	90,85
H %	9,20	9,I5

Picrate :

Préparé avec un rendement de 82 %, il se présente sous forme de petites aiguilles rouge vif . Il fond à I00° (Tube de Thiele) après recristallisation dans l'alcool absolu.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

CONCLUSION GENERALE

L'étude de la condensation de certains esters γ -éthylèniques avec les composés aromatiques et son application à des synthèses en série naphtalènique nous a permis de mettre en relief les points suivants :

I) Les hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés monohalogénés s'additionnent avec de bons rendements sur les esters γ -éthylèniques du type

$$CH_2=CH-CH_2-CH(R)-COOC_2H_5$$

en présence de quantités équimoléculaires de chlorure d'aluminium. Le toluène apparaît comme l'hydrocarbure le plus réactif.

2) Le benzène ne réagit pas avec l'allylmalonate d'éthyle ou le méthylallylmalonate d'éthyle dans les conditions réactionnelles envisagées.

3) L'anisole par contre se fixe avec un rendement de 31 % sur l'allylmalonate d'éthyle, mais ne se condensé avec l'allylacétate d'éthyle qu'avec un rendement de 21 %. Ces condensations nécessitent respectivement 3,3 et 2,2 moles de chlorure d'aluminium par mole d'ester éthylènique.

4) Dans toutes les condensations, le radical arylique se fixe exclusivement sur le carbone éthylènique γ.

5) Dans le cas du toluène et de l'anisole, seul l'atome d'hydrogène en para du substituant nycléaire entre en jeu.

6) Avec les halogènobenzènes la condensation se fait à la fois en ortho et en para de l'halogène, l'isomère para semblant toujours prédominer.

7) Par saponification des aryl-4-pentanoates on passe aisément aux acides correspondants, qui ont été cyclisés avec des rendements satisfaisants en α -tétralones, soit par cyclodéshydratation directe, soit par réaction de FRIEDEL & CRAFTS intramoléculaire sur les chlorures d'acides.

8) La présence d'un groupement méthyle ou éthyle en α

du carbonyle favorise nettement la cyclisation . Par contre , les rendements de cyclisation sont abaissés si un groupement méthyle se trouve en position 5' sur le noyau aromatique .

9) Dans le cas des acides chlorophényl-4-pentanoïques , la cyclisation par l'acide sulfurique à 80 % n'intéresse que le dérivé ortho, tandis que le dérivé para se cyclise par l'intermédiaire de son chlorure et de Cl_3Al . On dispose ainsi d'une méthode de séparation des deux isomères de position .

I0) Les cétones du type

$$Ar-CO-CH(CH_3)-CH_2-CH=CH_2$$

n'ont pas pu être cyclisées en tétralones correspondantes . La présence d'un groupement méthyle ou d'un atome de chlore sur le noyau aromatique en méta de l'hydrogène qui devrait entrer en jeu dans la cyclisation a certainement un rôle important dans l'inhibition constatée . Mais le fait que la méthyl-4-(diméthyl-2'-5'-phényl)-5-pentène-I-one-5 ne se cyclise pas , alors que le (diméthyl-2'-5'-phényl)-5-hexanol-2 donne (avec un assez faible rendement il est vrai) la tétraméthyl-I-4-5-8-tétraline, oblige à attribuer au groupement carbonyle un effet inductif non négligeable sur la polarité du noyau aromatique .

II) Trois des tétralones préparées ont été transformées, avec de bons rendements, en hydrocarbures naphtalèniques , par l'intermédiaire des alcools tertiaires et des dialines . Deux de ces naphtalènes n'étaient pas connus .

La condensation des composés benzèniques sur les alcoyl-2-pentène-4-oates d'éthyle apparaît donc comme une méthode de synthèse relativement commode des aryl-4-pentanoïques . Elle permet en outre de parvenir facilement à des composés naphtalèniques polysubstitués dans des positions qui sont le plus souvent très difficilement accessibles par les voies habituelles.

Ajoutons que cette étude nous a conduit à préciser les constantes et la structure de plusieurs composés incomplètement décrits dans la littérature, et à synthétiser un certain nombre de corps nouveaux dont on trouvera la liste ci-après .

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

L I S T E D E S

Noms des composés
I- HYDROCARBURES ET DERIVES CRISTALLISES
Tétraméthyl-I-3-4-6-dihydro-I-2-naphtalène
Tétraméthyl-I-2-4-7-naphtalène
Tétraméthyl-I-2-4-7-naphtalène, picrate
Tétraméthyl-I-2-4-7-naphtalène, styphnate
Triméthyl-I-4-6-éthyl-3-dihydro-I-2-naphtalène
Triméthyl-I-4-6-éthyl-3-naphtalène
Triméthyl-I-4-6-éthyl-3-naphtalène, picrate
II - ALCOOL
Tétraméthyl-I-2-4-7-tétralol-I
III - CETONES ET DERIVES CRISTALLISES
Méthyl-4-éthyl-2-tétralone-I
Méthyl-4-éthyl-2-tétralone-I, dinitrophénylhydrazone
Diméthyl-4-7-éthyl-2-tétralone-I
Diméthyl-4-7-éthyl-2-tétralone-I, dinitrophénylhydrazone

COMPOSES NOUVEAUX

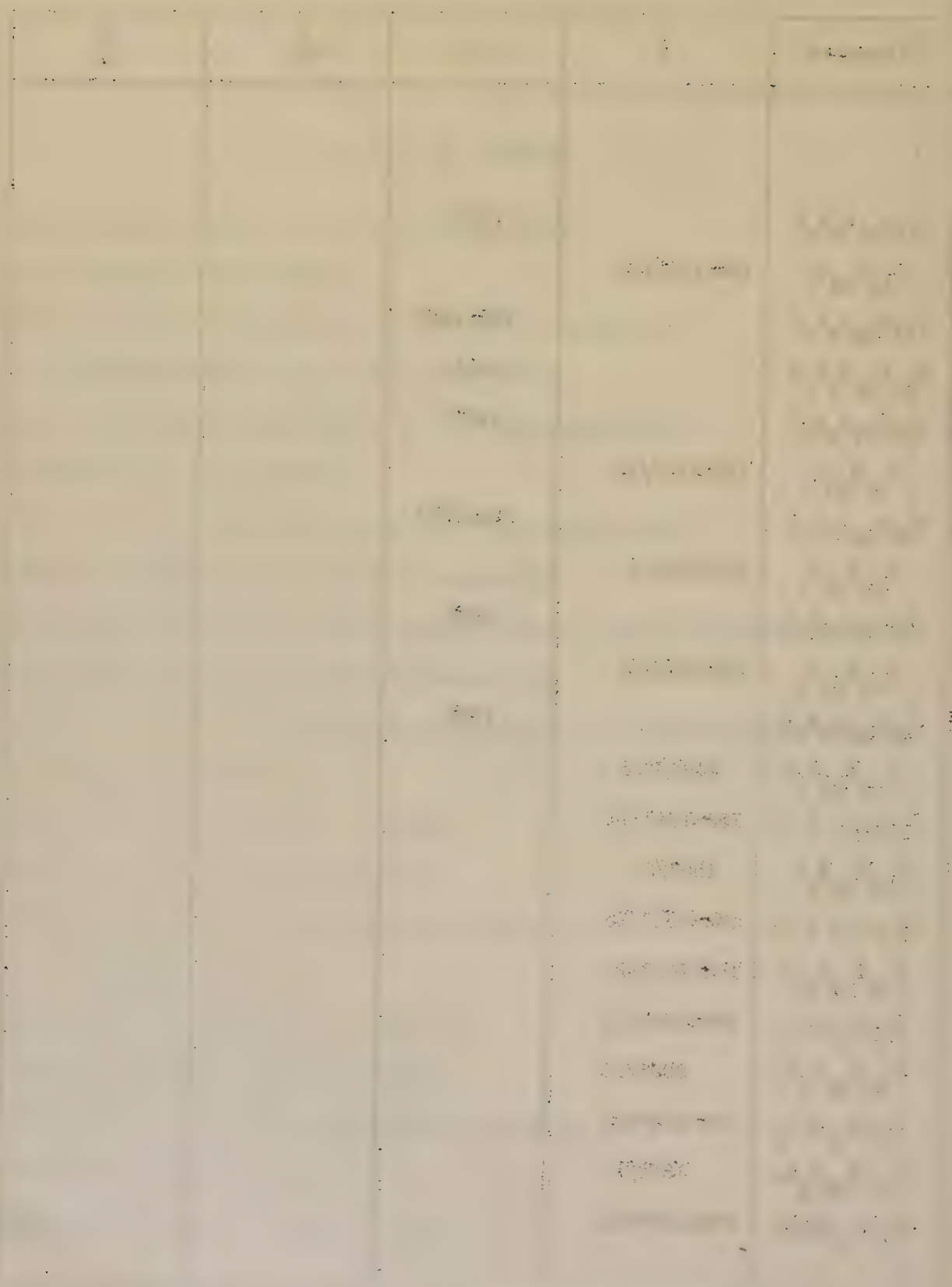
Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
$C_{14}H_{18}$	150°/19		1,5600/22°	0,967/22°
$C_{14}H_{16}$	174-175°/21	-3°	1,6032/28°	1,011/28°
$C_{20}H_{19}O_7N_3$		151°		
$C_{20}H_{19}O_8N_3$		118°		
$C_{15}H_{20}$	143-144°/11		1,5555/19°	0,964/19°
$C_{15}H_{18}$	167-169°/11		1,5987/16°	1,012/16°
$C_{21}H_{21}O_7N_3$		100°		
$C_{14}H_{20}O$	144°/5			
$C_{13}H_{16}O$	170-171°/30		1,5420/18°	1,038/18°
$C_{19}H_{20}O_4N_4$		155°		
$C_{14}H_{18}O$	168-169°/15		1,5425/20°	1,027/20°
$C_{20}H_{22}O_4N_4$		165°		

Noms des Composés
Tétraméthyl-2-4-5-8-tétralone-I
Triméthyl-4-5-8-éthyl-2-tétralone-I
Méthyl-4-méthoxy-7-tétralone-I
Méthyl-4-méthoxy-7-tétralone-I, semicarbazone
Méthyl-4-fluoro-5-tétralone-I
Méthyl-4-fluoro-5-tétralone-I, semicarbazone
Méthyl-4-fluoro-7-tétralone-I
Méthyl-4-fluoro-7-tétralone-I, semicarbazone
Diméthyl-2-4-fluoro-7-(et 5)-tétralones-I
Méthyl-4-chloro-5-tétralone-I
Méthyl-4-chloro-5-tétralone-I, semicarbazone
Méthyl-4-chloro-7-tétralone-I
Méthyl-4-chloro-7-tétralone-I, semicarbazone
Diméthyl-2-4-chloro-7-(et 5)-tétralones-I
Méthyl-4-bromo-7-(et 5)-tétralones-I
Méthyl-4-bromo-7-(et 5)-tétralones-I, semicarbazone
Diméthyl-2-4-bromo-7-(et 5)-tétralones-I
Méthyl-4-(p-chlorophényl)-5-pentène-I-one-5
Méthyl-4-p-tolyl-5-pentène-I-one-5
Diméthyl-2-4-p-tolyl-5-pentène-I-one-5
Méthyl-4-(diméthyl-2'-5'-phényl)-5-pentène-I-one-5

Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
$C_{14}H_{18}O$	135°/3,5		1,5505/20°,5	1,039/20°,5
$C_{15}H_{20}O$	133-134°/2		1,5448/20°	1,027/20°
$C_{12}H_{14}O_2$	172°/15		1,5412/21°	1,080/21°
$C_{13}H_{17}O_2N_3$		215°		
$C_{11}H_{11}OF$	141-142°/20		1,5385/21°	1,161/21°
$C_{12}H_{14}ON_3F$		228-229°		
$C_{11}H_{11}OF$	131-132°/14	69°		
$C_{12}H_{14}ON_3F$		229°		
$C_{12}H_{13}OF$	120-121°/6		1,5307/18°	1,133/18°
$C_{11}H_{11}OCl$	172°/20		1,5692/21°	1,186/21°
$C_{12}H_{14}ON_3Cl$		252°		
$C_{11}H_{11}OCl$	177°/25	62°		
$C_{12}H_{14}ON_3Cl$		210°		
$C_{12}H_{13}OCl$	138-139°/5		1,5606/20°	1,168/20°
$C_{11}H_{11}OBr$	179-181°/20		1,5912/20°,5	1,431/20°,5
$C_{12}H_{14}ON_3Br$		201°		
$C_{12}H_{13}OBr$	174-178°/14		1,5841/20°	1,385/20°
$C_{12}H_{13}OCl$	122-124°/3			
$C_{13}H_{16}O$	138-141°/15			
$C_{14}H_{18}O$	147-148°/12			
$C_{14}H_{18}O$	149°5/20		1,5198/20°	0,965/20°

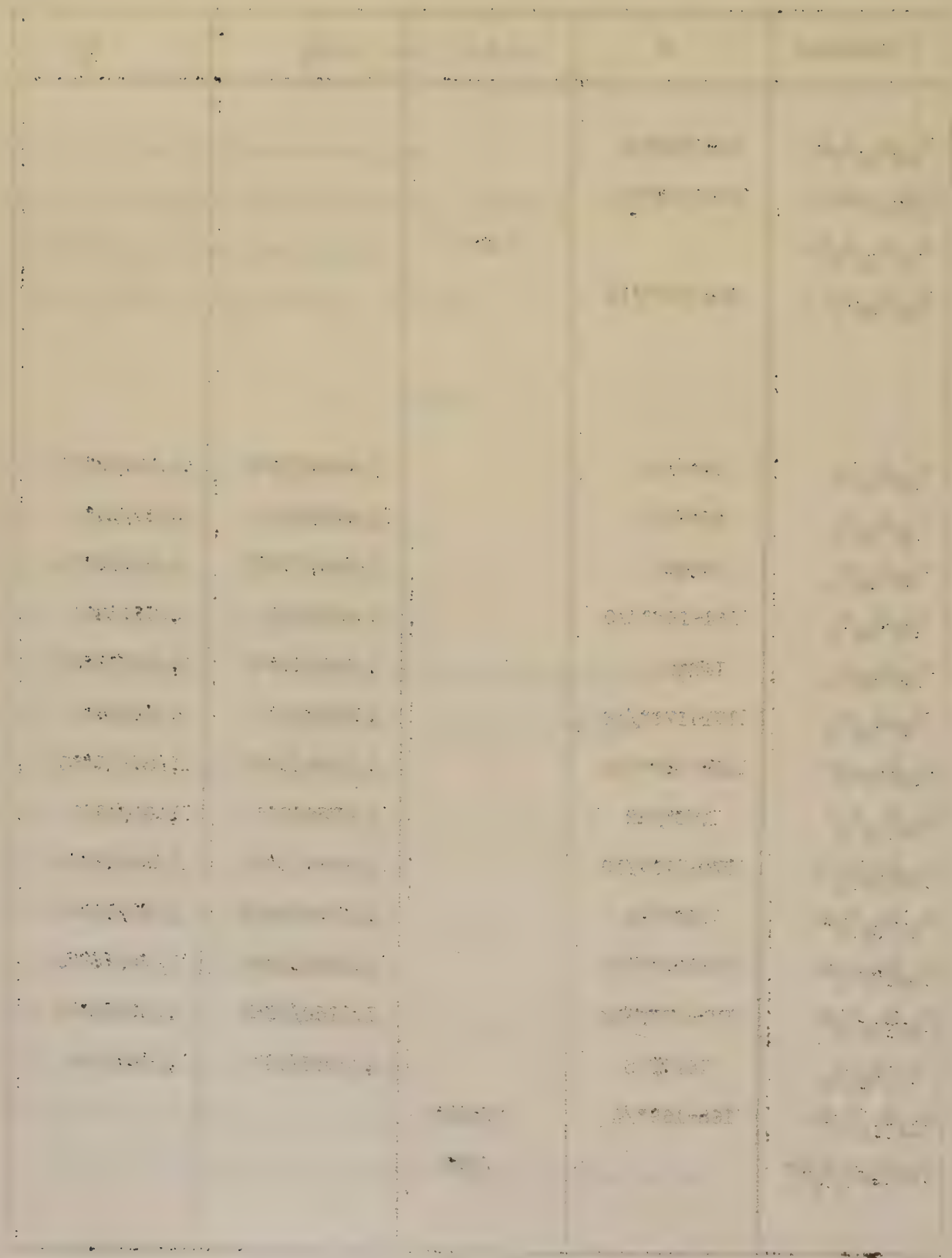
Noms des Composés
IV - ACIDES ET DERIVES
Phényl-4-pentanoïque, sel de benzylthiouronium
Ethyl-2-phényl-4-pentanoïque
Ethyl-2-phényl-4-pentanoïque, sel de benzylthiouronium
p-Tolyl-4-pentanoïque, sel de benzylthiouronium
Méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque, sel de benzylthiouronium
Ethyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque
Ethyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque, sel de benzylthiouronium
Méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque
Méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque, s.de benzylthiouronium
Ethyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque
Ethyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque, sel de benzylthiouronium
Fluorophényl-4-pentanoïques
Fluorophényl-4-pentanoïques, chlorures
Méthyl-2-fluorophényl-4-pentanoïques
Méthyl-2-fluorophényl-4-pentanoïques, chlorures
Chlorophényl-4-pentanoïques
Chlorophényl-4-pentanoïques, chlorures
Méthyl-2-chlorophényl-4-pentanoïques
Méthyl-2-chlorophényl-4-pentanoïques, chlorures
Bromophényl-4-pentanoïques
Bromophényl-4-pentanoïques, chlorures

Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
$C_{19}H_{24}O_2N_2S$		I6I°		
$C_{13}H_{18}O_2$	I89-I90°/22			
$C_{21}H_{28}O_2N_2S$		I27-I28°		
$C_{20}H_{26}O_2N_2S$		I56°		
$C_{21}H_{28}O_2N_2S$		I34°		
$C_{14}H_{20}O_2$	I93-I94°/I8			
$C_{22}H_{30}O_2N_2S$		I24-I25°		
$C_{14}H_{20}O_2$	I65-I66°/5			
$C_{22}H_{30}O_2N_2S$		I32°		
$C_{15}H_{22}O_2$	205-206/23			
$C_{23}H_{32}O_2N_2S$		I23°		
$C_{11}H_{13}O_2F$	I48°/2,5			
$C_{11}H_{12}O\ F\ Cl$	I3I-I32°/I4			
$C_{12}H_{15}D_2F$	I55°/5			
$C_{12}H_{14}O\ F\ Cl$	I30-I3I°/I3			
$C_{11}H_{13}O_2Cl$	I60-I6I°/2			
$C_{11}H_{12}OCl_2$	I55-I56°/I3			
$C_{12}H_{15}O_2Cl$	200°/20			
$C_{12}H_{14}OCl_2$	I59-I60°/I6			
$C_{11}H_{13}O_2Br$	I82°/5			
$C_{11}H_{12}OBrCl$	I75-I76°/I9			



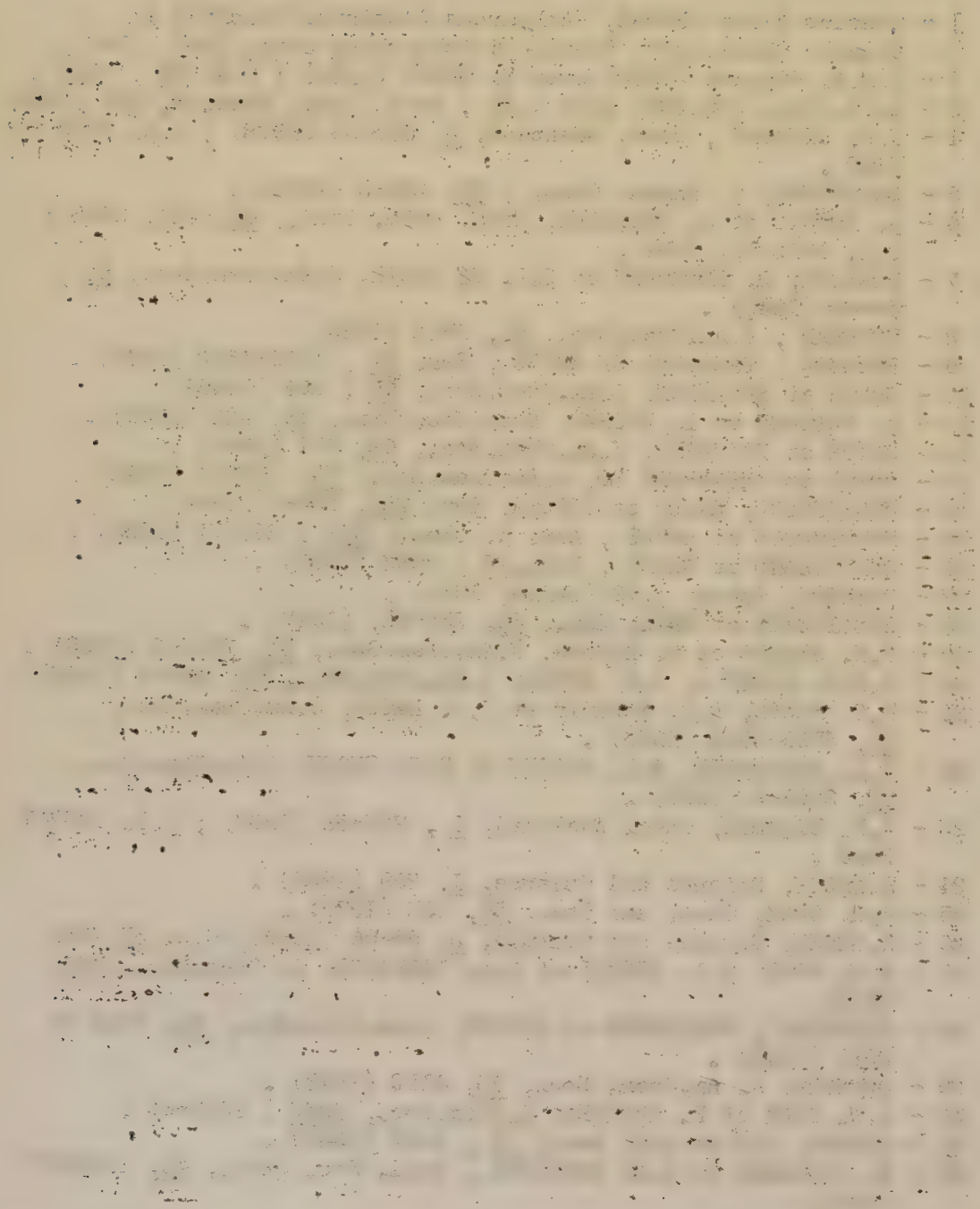
Noms des Composés
Méthyl-2-bromophényl-4-pentanoïques
Méthyl-2-bromophényl-4-pentanoïques, chlorures
p-Bromophényl-4-pentène-3-oïque
p-Méthoxyphényl-4-pentanoïque, chlorure
V - ESTERS
Phényl-4-pentanoate d'éthyle
Ethyl-2-phényl-4-pentanoate d'éthyle
Méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoate d'éthyle
Ethyl-2-p-tolyl-4-pentanoate d'éthyle
Méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoate d'éthyle
Ethyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoate d'éthyle
Fluorophényl-4-pentanoates d'éthyle
Méthyl-2-fluorophényl-4-pentanoates d'éthyle
Chlorophényl-4-pentanoates d'éthyle
Méthyl-2-chlorophényl-4-pentanoates d'éthyle
Bromophényl-4-pentanoates d'éthyle
Méthyl-2-bromophényl-4-pentanoates d'éthyle
p-Méthoxyphényl-4-pentanoate d'éthyle
β -(p-bromobenzoyl)-propionate de méthyle
β -(p-bromobenzoyl)-propionate de méthyle, semicarbazone

Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
$C_{12}H_{15}O_2Br$	I92-I93°/9			
$C_{12}H_{14}OBrCl$	I7I-I72°/I4			
$C_{11}H_{11}O_2Br$		82°		
$C_{12}H_{15}O_2Cl$	I60-I6I°/I5			
$C_{13}H_{18}O_2$	I44°/I4		I,4930/I8°5	0,992/I8°5
$C_{15}H_{22}O_2$	I53°/20		I,483I/24°	0,967/24°
$C_{15}H_{22}O_2$	I58°/I8		I,4899/I8°5	0,974/I8°5
$C_{16}H_{24}O_2$	I64-I65°/I9		I,4862/24°	0,966/24°
$C_{16}H_{24}O_2$	I63°/I6		I,493I/I8°5	0,973/I8°5
$C_{17}H_{26}O_2$	I7I-I72°/I8		I,4895/24°	0,968/24°
$C_{13}H_{17}O_2F$	I45-I46°/I6		I,4808/I8°5	I,06I/I8°5
$C_{14}H_{19}O_2F$	I50°/22		I,4756/2I°	I,040/2I°
$C_{13}H_{17}O_2Cl$	I70-I73°/I9		I,5068/I8°5	I,099/I8°5
$C_{14}H_{19}O_2Cl$	I69°/I8		I,5009/I9°5	I,077/I9°5
$C_{13}H_{17}O_2Br$	I78-I79°/I7		I,52I9/I8°5	I,272/I8°5
$C_{14}H_{19}O_2Br$	I72-I73°/I3		I,5I58/I8°5	I,242/I8°5
$C_{14}H_{20}O_3$	I6I°/I3		I,5033/I8°	I,048/I8°
$C_{11}H_{11}O_3Br$	I68-I69°/4	5I-52°		
$C_{12}H_{14}O_3N_3Br$		I78°		



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

I - Charles Allen THOMAS, "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry", Rheinhold Publishing Corp., 1941 . N-Y .
2 - D.R.P. 666.466 (1938) pour H. HOPFF (I.G.) ; C.A. 33 , 2149 .
3 - Brit. Pat. 303.389, pour I.G. ; Brit. Chem. Abst.-B, 237 (1929)
4 - J.F. EIJKMAN , Chem. Weekblad, 5, 655-65 (1908) ; C.Z. 1908 II, 1100 .
5 - MARCUSSON, Z. angew. Chem. , 33, 234-5 (1920) .
6 - G. PONCIO et C. GASTALDI, Gazz. chim. ital., 42,(II), 92-5 ; C.Z. 1912 II, 1154 .
7 - KOELSCH, H. HOCHMANN et C.D. LE CLAIR, J.Am.Chem.Soc., 65 , 59-60 (1943) .
8 - HOFFMAN , J.Am.Chem.Soc., 51, 2542 (1929).
9 - BERGMAN , TAUBADEL ET WEISS , Ber. 64 , 1499-1500 (1931) .
10 - SMITH et SPILLANE, J.Am.Chem.Soc., 65 , 202 (1943) .
11 - J. COLONGE et L. PICHAT, Bull.Soc.Chim., 16, 424 (1949) .
12 - SMITH et PRICHARD, J.Am.Chem.Soc., 62, 771 (1940) .
13 - SMITH et CHEEN-PEN LO, J.Am.Chem.Soc., 70, 2215-6 (1948) .
14 - NENITZESCU, GAVAT et COCORA, Ber. 73B, 233-7 (1940) .
15 - NENITZESCU et GAVAT , Ann. d. Chem., 519 , 260-71 (1935) .
16 - NENITZESCU et GAVAT , Ber., 70 , 1883 (1937) .
17 - CZENSNY, Thèse, p.19 (Halle, 1912) .
18 - WISLICENUS et EBLE, Ber., 50, 250-62, (1917) .
19 - J.H. SIMONS et S. ARCHER, J.Am.Chem.Soc., 61, 1521-2 (1939) .
20 - C.F.H. ALLEN et J.W. GATES, J.Am.Chem.Soc., 65, 423-4 (1943)
21 - R.C. FUSON, A.P. KOZACIK et J.T. EATON, J.Am.Chem.Soc., 55, 3799-3803 (1933) .
22 - L.L. ALEXANDER, A.L. JACOBY et R.C. FUSON, J.Am.Chem.Soc., 57, 2208-9 (1935) .
23 - J.F. EIJKMAN, Chem. Weekblad, 4 , 727-38 (1907) ; C.Z. 1907 II 2046 .
24 - R.GHOSH, Science and Culture, I, 299 (1935) .
25 - J.W. COOK, Chem. and Ind., 56, 290 (1937) .
26 - R.GHOSH, Science and Culture, 3, 55-56 (1937); C.A. 31,7868
27 - J.W. COOK, C.L. HEWETT et C.A. LAWRANCE, J. Chem.Soc., 1936, 71-80
28 - LINSTEAD , WHETSTONE et LEVINE, J.Am.Chem.Soc., 64, 2009 et 2014 (1942) .
29 - GUTSCHE, J. Am.Chem. Soc., 70, 4150 (1948) .
30 - J.W. COOK et F. GOULDEN, J.Chem.Soc., 1937 , 1559-60 .
31 - CHUANG, CHU et KAO, Ber., 73 , 1347 (1940) .
32 - E. FOURNEAU et P.M. BARANGER , Bull. Soc. Chim., 49, 1161-72 (1931).



33 - BUU HOI et P. CAGNIANT , C.R., 220, 744 (I945) .
34 - P. CAGNIANT, C.R., 228, 98 (I949) .
35 - M. MOUSSERON, F. WINTERNITZ et J. VINAS, Bull.Soc.Chim., I7, 2II (I950)
36 - BUU HOI et DAT XUONG, Bull. Soc.Chim., I5, 75I-4 (I948) .
37 - B.H. NICOLET et C.M. DE MILT, J.Am.Chem.Soc., 49, II03-6 (I927)
38 - E.G. SCHMIDT, J. Am.Chem.Soc., 52, II72-4 (I930) .
39 - J.HARMON et C.S. MARVEL, J.Am.Chem.Soc., 54, 25I5-27 (I932).
40 - BUU HOI et CAGNIANT, Bull.Soc.Chim., I0, 483 (I943) .
4I - U.S.P. I.972.568 (I934) pour R.H. McKEE et H.B. FABER ; C.A. 28, 6446 .
42 - W. KIMURA, T. ONUVRA et H. TANIGUTI, Ber. 7I, 2686-7 (I938).
43 - W. KIMURA et H. TANIGUTI, J.Soc.Chem.Ind.Japan, 42, Suppl. binding, 234-5 (I939) ; C.A. 33, 859I .
44 - A.J. STIRTON et R.F. PETERSON , Ind.Eng.Chem., 3I, 856-8 (I939).
45 - A.J. STIRTON et collab., J.Am.Oil Chemist's Soc., 25, 365-8, (I949); C.A. 43, 9028 .
46 - U.S.P. 2.I06.247 (I938) pour A.H. GLEASON .
U.S.P. I.850.56I (I932) pour R.C. MORAN .
U.S.P. 2.043.856 (I936) " " "
U.S.P. 2.08I.075 (I937) pour A.C. VOBACH .
U.S.P. 2.095.538 (I937) " " "
47 - W.S. GILFOIL, Ind.Eng.Chem., 22 , 487 (I930) .
48 - W. KIMURA et J.S. TSURUGI, J.Soc.Chem.Ind.Japan, 42 , Suppl. binding, I93-6; C.A. 33 , 859I .
49 - W. KIMURA et J.S. TSURUGI, J.Soc.Chem.Ind.Japan, 42 , 390-I B, (I939) .
50 - Brit. Pat. 5II.234 (I939)pour ARMOUR and Co.
5I - E. SCHLUTIUS, J.prakt.Chem., I42 , 49-78 (I935) .
52 - B. KRISHNASWAMY et T.R. SEHSADRI, Proc. Indian Acad.Sci., I6 A, I5I-6 (I942); C.A. 37 , I430 .
53 - E.J. KING, J.Am.Chem.Soc., 49 , 562-6 (I927).
54 - R. PUMMERER et E. BUCHTA, Ber., 69, I005-I7 (I936).
55 - H.GILMAN, M. McCORKIE et N.O. CALLOWAY, J.Am.Chem. Soc., 56 , 745 (I934) .
56 - M. McCORKLE et J.A.V. TURCK, Proc.Iowa Acad.Sci., 43, 205-6, (I936); C.A. 32 , 4I6I .
57 - B.F. 675.668 (I929) pour I.G.; C.A. 24, 2758 .
58 - J.P. SISLEY, Chimie et Industrie, N° spécial d'Avril I934, pp.763-4 .
59 - V.N. IPATIEFF, H. PINES et L.SCHMERLING, J.Org. Chem., 5 ,253-64 (I940).
60 - LIEBERMANN et HARTMANN, Ber., 25, 960 et 2I24 (I892).
6I - H.J. PRINS, Chem. Weekblad, 24 , 6I5 (I927).
62 - SCHJANBERG , Ber., 70 B, 2385 (I937).
63 - J. COLONGE et L. PICHAT, Bull.Soc.Chim., I6, 853-7 (I949).
64 - Hans BEYER, Ber., 70 B, II0I-I3 (I937) .
65 - H.RUPE, Ann.d.Chem. 369 , 343 (I909) .
66 - RAPER et WAYNE, Biochem. J., 22, I92 .
67 - Von BRAUN et STUCKENSCHMIDT, Ber., 56, I724-9 (I923).

68 - F. MAYER et G. STAMM, Ber., 56 B, I424-33 (I923) .
69 - Von BRAUN et DEUTSCH, Ber., 45 , 2I78 (I9I2).
70 - P.A. LEVENE et R.E.MAKER, J. Biolog.Chem., II0, 329-42 (I935).
7I - J.T. PLATI, W.H. STRAIN et S.L. WARREN, J.Am.Chem.Soc., 65, I273-6 (I943).
72 - F.F. BLICKE et A.P. CENTOLELLA , J.Am. Chem. Soc., 60 , 2923-4, (I938) .
73 - E. BOWDEN et H.ADKINS, J.Am.Chem.Soc., 56 , 689-9I (I934) .
74 - Hans BEYER , Ber., 70 B, I482-9I (I937) .
75 - L. RUZICKA et L. EHMANN, Helv.Chim.Acta , I5 , I40-62 (I932).
76 - Wm.S. JOHNSON et A. Russel JONES, J.Am.Chem.Soc., 69 , 792-4, (I947) .
77 - F.D. CARTER , J.L. SIMONSEN et H.O. WILLIAMS, J. Chem. Soc., I940 , 45I-3 .
78 - SUKH DEV , Current Sci. (India), I6 , 377-8 (I947); C.A. 42 , 5890 (I948) ; J. Indian Chem.Soc., 25 , 69-80 (I948) ; C.A. 42, 7754 (I948) .
79 - J. CORSE et E. ROHRMANN, J.Am.Chem. Soc., 70 , 370-I (I948) .
80 - L. FIESER et A. SELIGMAN , J.Am.Chem.Soc., 60 , I70-6 (I938) .
8I - J.M. van der ZANDEN, Rec.Trav.Chim., 60, 505-I2 (I94I) .
82 - CONRAD et BISCHOFF, Ann.d.Chem., 204 , I68 (I880) .
83 - R. PAUL , Annales de Chimie , XVIII, 332 (I932) .
84 - STAUDINGER et collab., Helv.Chim.Acta, 6 , 30I (I923) .
85 - LUND et BJERRUM , Ber., 64, 2I0 (I93I) .
86 - FICHTER et PFISTER, Ann.d.Chemie, 334 , 207 (I904) .
87 - BHIDE et SUDBOROUGH, J.Indian Inst.Sci., (A), 8, 99-I04 ; C.Z. I926 I , 8I .
88 - LAGIER , Thèse Ingénieur-Docteur, Lyon, p.I5 .
89 - KLOETZEL, J.Am.Chem.Soc., 62 , I708 (I940) .
90 - J.F. EIJKMAN, C.Z., I904 I, I4I6 .
9I - Chandra Phanindra DUTTA, Science and Culture, 5 , 56I-2 , (I940) ; C.A. 34, 4386 ; J.Indian Chem.Soc., I8 , 233-7, (I94I) ; C.A. 36, 762 .
92 - SCHIEMANN, Z. phys.Chem., A I56, 397 (I9II).
93 - Von DUMREICHNER, Ber., I5, I866 (I882) .
94 - J. COLONGE et P. ROCHAS, Bull.Soc.Chim., I5, 8I8-2I (I948) .
95 - J. COLONGE et L. PICHAT, Bull.Soc.Chim., I6, I77 (I949) .
96 - GOODALL et HAWORTH, J.Chem.Soc., I930, 2482-7 .
97 - Von BRAUN et WOLFF, Ber., 56 B, I724-9 (I923) .
98 - KIPPING et HUNTER, J.Chem.Soc., 79,602 (I90I) .
99 - PLATTNER, Helv.Chim.Acta, 27, 804 (I944) .
I00 - COOK, PHILIP et SOMERVILLE, J.Chem.Soc., I948, I64-9 .
I0I - H. RUPE et Fr. SCHUTZ, Helv.Chim.Acta, 9, 992-I000 (I926) .
I02 - F. KROLLPFEIFFER et W.SCHÄFFER, Ber., 56 B , 620-32 (I923) .
I03 - P.C. MITTER et LAKSHMI KANTA DE, J. Indian Chem.Soc., I6 , I99-208 (I930) ; C.A. 33 , 776I .
I04 - RUZICKA et STERNBACH, Helv.Chim.Acta, 23, 333-4I (I940) .
I05 - HALLER et BAUER, C.R. I48, 70 (I909) et I58, 825 (I9I4) .
I06 - K.V. AUWERS et E. RISSE, Ann.d.Chemie, 502, 282-99 (I933).
I07 - H.J. BACKER et N. DOST, Rec.Trav.Chim., 68, II43-6I (I949) .

I08 - PFITZINGER , J. prakt. Chem., (2), 33 , I00 (I886)
I09 - D.R.P. 363.539 (Tetralin G.m.b.H., Berlin) ; Friedlander , I4 , 524 ; dem. : I8-V-I922 ; déliv. : 25-IX-I922 .
II0 - CHAMBION , Thèse Ingénieur-Docteur , Lyon, p. 70 .
III - Von BRAUN , Ber., 56, 2333-8 (I933) .
II2 - PRICE , DAVIDSON et BOGERT, J. Org. Chem., 2, 540 (I937).
II3 - COLLET, C.R., I26 , I577 (I898) .
II4 - SCHESCHUKOW, J. Russ.Phys.Chem. Gesellsch., I6 , 499 ; Beilstein , Band XVII, Ref. 4I4 .
II5 - SHORYGIN et GUSEVA, J. Gen.Chem.U.S.S.R., 6 , I569 (I936) .
II6 - BUU HOI et P. CAGNIANT, Rev. Sci., 8I, I73 (I943) .
II7 - BRODE et LEERMAKERS , dans "GILMAN'S Organic Chemistry" , John Wiley and Sons , Inc., New-York, p. I74I (I938) .

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	6
BIBLIOGRAPHIE	8
A - I) Acides α-éthylèniques	9
2) Acides et esters β-éthylèniques	14
3) Acides et esters γ-éthylèniques	17
4) Acides éthylèniques supérieurs et leurs esters..	20
5) Divers acides non-saturés à fonctions complexes.	26
B - Esters formés à partir d'acides saturés et d'alcools éthylèniques	28
PREMIERE PARTIE : Condensation d'esters γ-éthylèniques avec les composés aromatiques	30
A - Mécanisme de la réaction	31
B - Orientation du radical arylique	32
Tableau des condensations effectuées	35
C - Influence des substituants portés par le noyau aromatique	37
D - Produits de la réaction	42
Partie expérimentale :	
I - Préparation des matières premières	43
II - Modes opératoires généraux utilisés dans les condensations	45
III - Condensations du benzène avec :	
I) l'allylacétate d'éthyle	46
2) l'éthylallylacétate d'éthyle	47
3) l'allylmalonate d'éthyle	48
4) le méthylallylmalonate d'éthyle	48
IV - Condensations du toluène avec :	
I) l'allylacétate d'éthyle	48
2) le méthylallylacétate d'éthyle	50
3) l'éthylallylacétate d'éthyle	50
V - Condensations du p-xylène avec :	
I) le méthylallylacétate d'éthyle	51
2) l'éthylallylacétate d'éthyle	52
VI - Condensations du fluorobenzène avec :	
I) l'allylacétate d'éthyle	53
2) le méthylallylacétate d'éthyle	54

Pages

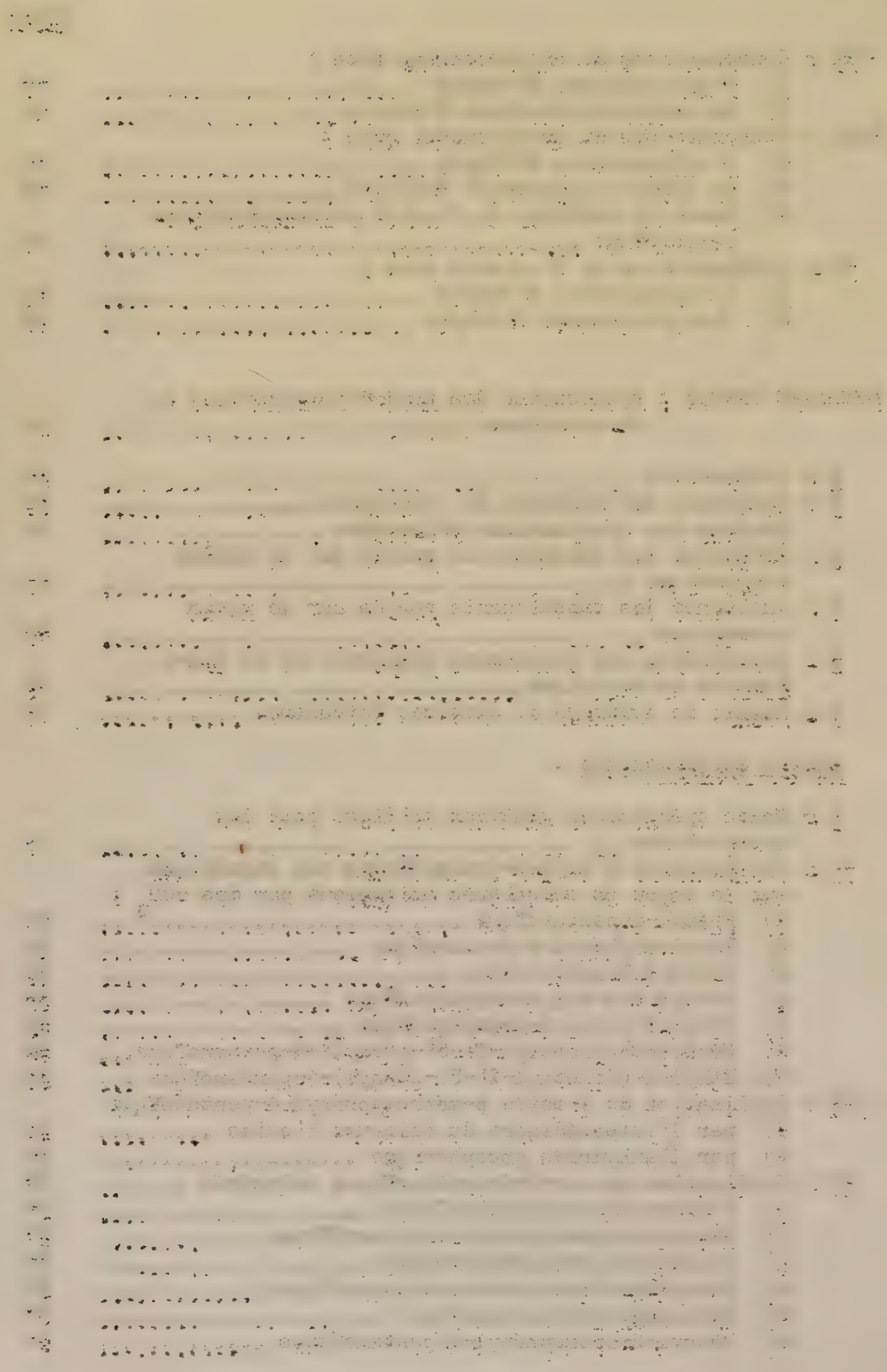
VII - Consensations du chlorobenzène avec :
I) l'allylacétate d'éthyle 55
2) le méthylallylacétate d'éthyle 56
VIII - Condensations du bromobenzène avec :
I) l'allylacétate d'éthyle 57
2) le méthylallylacétate d'éthyle 58
3) Essai de synthèse de l'acide p-bromophényl-4-pentanoïque 59
IX - Condensations de l'anisole avec :
I) l'allylacétate d'éthyle 62
2) l'allylmalonate d'éthyle 64

DEUXIEME PARTIE : Cyclisation des aryl-4-pentanoïques en α-tétralones 66

A - Généralités 67
B - Structure des produits de cyclisation 68
Tableau des cyclisations effectuées 69
C - Influence des substituants portés par la chaîne aliphatique 71
D - Influence des substituants portés par le noyau aromatique 73
E - Description des tétralones préparées et de leurs dérivés cristallisés 76
F - Essais de synthèse de diverses tétralones 76

Partie expérimentale :

I - Modes opératoires généraux utilisés pour les cyclisations 77
II - Cyclisations d'aryl-4-pentanoïques non substitués sur le noyau ou substitués uniquement par des $-CH_3$:
I) Phényl-4-pentanoïque 79
2) Ethyl-2-phényl-4-pentanoïque 81
3) p-Tolyl-4-pentanoïque 82
4) Méthyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque 82
5) Ethyl-2-p-tolyl-4-pentanoïque 83
6) Méthyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque ... 83
7) Ethyl-2-(diméthyl-2'-5'-phényl)-4-pentanoïque ... 84
III - Cyclisation de l'acide p-méthoxyphényl-4-pentanoïque
I) par l'intermédiaire du chlorure d'acide 84
2) par l'anhydride phosphorique 85
IV - Cyclisation des aryl-4-pentanoïques halogénés 85
I) Fluorophényl-4-pentanoïques 85
2) Méthyl-2-fluorophényl-4-pentanoïques 87
3) Chlorophényl-4-pentanoïques 88
4) Méthyl-2-chlorophényl-4-pentanoïques 90
5) Bromophényl-4-pentanoïques 91
6) Méthyl-2-bromophényl-4-pentanoïques 91



Pages

V - Essais de synthèse de diverses tétralones
A) Diméthyl-2-4-chloro-6-tétralone-I 92
B) Triméthyl-2-4-6-tétralone-I 94
C) Tétraméthyl-2-4-4-6-tétralone-I 95
D) Tétraméthyl-2-4-5-8-tétralone-I 96

TROISIEME PARTIE : Synthèses d'hydrocarbures naphtalèniques

Partie théorique I00

Partie expérimentale :

I - Synthèse du triméthyl-I-4-6-naphtalène I0I
II - Synthèse du tétraméthyl-I-2-4-7-naphtalène I03
III - Synthèse du triméthyl-I-4-6-éthyl-3-naphtalène I05

CONCLUSION GENERALE I07

LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX PREPARES I09

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE II7

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

D E U X I E M E T H E S E

- PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE -

Applications de la spectrographie infra-rouge et Raman

à l'étude des composés organiques fluorés

Lu et accepté :
Les Membres du Jury ,

M.M. M. PRETTRE

R. PARIS

J. COLONGE

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences
de LYON ,

R. DOUIN .

Vu et permis d'imprimer
Lyon, le 28 Février 1951

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université ,

ALLIX